

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINA CALDEIRA TOLENTINO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA  
RECOBERTO COM ALECRIM (*Rosmarinus officinalis* L.)

CURITIBA

2013

MARINA CALDEIRA TOLENTINO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA  
RECOBERTO COM ALECRIM (*Rosmarinus officinalis* L.)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Luciano dos Santos Bersot

Co-orientador: Prof. Dr. Alessandro Nogueira

CURITIBA

2013

Tolentino, Marina Caldeira

Desenvolvimento e caracterização de queijo de massa semidura recoberto com alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) / Marina Caldeira Tolentino. – Curitiba, 2013.

120 f. : il.; tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Luciano dos Santos Bersot

Coorientador: Alessandro Nogueira


1. Queijo - Antioxidantes. I. Bersot, Luciano dos Santos.  
II. Nogueira, Alessandro. III. Título.

CDD 664.65

**MARINA CALDEIRA TOLENTINO**


**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE QUEIJO DE  
MASSA SEMIDURA RECOBERTO COM ALECRIM (*Rosmarinus  
officinalis* L.)**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Doutor no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de  
Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão  
formada pelos professores:

  
Orientador: Prof. Dr. LUCIANO DOS SANTOS BERSOT  
Campus Palotina, UFPR

  
Prof. Dr. IVO MOTTIM DEMIATE  
Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, UEPG

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. MICHELE RIGON SPIER  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. LUCIANA IGARASHI MAFRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. RENATO JOÃO SOSSELA DE FREITAS  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 22 de março de 2013.

***À minha amada mãe Maria  
Ao meu eterno amor Marcos  
A todos que torceram por mim***

## AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelo dom da vida, por me mostrar que sou protegida, guiada e iluminada e por ter colocado na minha vida pessoas sem as quais eu não teria chegado até aqui, são elas:

- Meu **pai Gerson**, exemplo de vida, e que, do lugar maravilhoso onde deve estar, guia meus passos. Seria tudo tão mais fácil se estivesse conosco. Você faz muita falta, sempre!
- Minha **mãe Maria**, amor incondicional, pessoa que pela sua presença torna os meus dias melhores, por ter me criado sozinha, com tanto sacrifício, à sua maneira e que me tornou a pessoa que sou hoje e ao seu marido **Luiz**, por sempre confiar no meu potencial e me convencer da minha vocação;
- **Marcos**, meu marido, querido, amor da minha vida, por estar presente em todos os momentos bons ou ruins, pelo apoio nos momentos de preocupação, pelos momentos de descontração e por me fazer muito feliz!
- Meus irmãos **Junior** e **Patricia**, pela companhia, apoio e amizade e meus sobrinhos **Lucas** e **Beatriz**, simplesmente por estarem presentes na minha vida;
- Meu orientador Prof. Dr. **Luciano Bersot**, por ter aceitado o desafio da orientação à distância, por ter confiado no meu trabalho, pelas ideias e apoio;
- Meu co-orientador Prof. Dr. **Alessandro Nogueira**, exemplo de seriedade, disposição, dedicação e inteligência, por todos os ensinamentos e por servir de espelho pra minha carreira;
- Membros da banca de pré-defesa e defesa: Prof. Dr. **Renato João Sossela de Freitas**, Prof. Dra. **Michele Rigon Spier**, Prof. Dra. **Nina Waszczynskyj**, Prof. Dr. **Ivo Mottin Demiate** e Prof. Dra. **Luciana Igarashi Mafra**, pelas contribuições valiosas que deram a este trabalho;
- Prof. Dr. **Ivo Mottin Demiate**, grande pesquisador e exemplo de dedicação, por estar sempre presente e disposto a ajudar;
- Prof. Dr. **Andersson Barison**, do Laboratório de RMN, Departamento de Química da UFPR, pelos ensinamentos, disponibilidade e parceria, **Flavia Fonseca** e **Khalil Salomé**, pela obtenção dos espectros e **Lauro Souza**, pelos resultados de CG/MS;

- Prof. Dr. **Egon Schnitzler** e **Tiago Colman**, pelas análises de TG e DSC;
- **Denise Mendes**, pela ajuda no laboratório e **Acácio Zielinski**, pela ajuda nas análises quimiométricas;
- **Henrique, Carol, Vitor, Jéssica**, que me auxiliaram no processamento dos queijos;
- **Departamento de Engenharia de Alimentos**, pelas liberações quando eu tinha que cumprir as obrigações da minha tese;
- **Janete, Doro, Carolina, Simone** e **Denise**: pessoas mais que especiais e que tornaram meus dias em Curitiba muito melhores;
- Minha grande amiga **Deise**, por SEMPRE me apoiar, acreditar no meu potencial mais do que qualquer pessoa e não me deixar desistir NUNCA!!
- Amigas **Jéssica, Roberta, Renata, Paty, Ineuza, Ana Mery, Débora**, pela amizade, apoio e bons momentos;
- Amigos **Kika** e **Almir** que, mesmo à distância, me dão maior força e moram no meu coração;
- Minha **equipe de julgadores**, pelas várias horas que estiveram no laboratório, pela boa vontade e disposição;
- Meus **alunos** do curso de Engenharia de Alimentos e Zootecnia, que foram compreensivos nos momentos de estresse na finalização deste doutorado;
- **Todos** que direta ou indiretamente participaram desta conquista!

## RESUMO

O Brasil apresenta, desde 2008, um aumento significativo na produção e consumo de queijos, em especial queijos finos. Isso indica que o mercado nacional apresenta uma demanda por produtos diferenciados, com uma ampla variedade de sabores e aromas. Assim sendo, torna-se importante o desenvolvimento de diferentes tipos de queijos com características que atendam às expectativas do consumidor brasileiro. Em função da relevância do tema, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um queijo de massa semidura recoberto com gordura suína e alecrim desidratado durante o processo de maturação e avaliar a influência da especiaria e da pasteurização do leite nas características físicas, químicas e sensoriais. A capacidade antioxidante do alecrim na fração lipídica dos queijos foi avaliada. Testes de preferência, aceitação e intenção de compra foram realizados a fim de verificar o potencial de mercado para esse produto. Os resultados das análises físico-químicas permitem concluir que a utilização da gordura suína e do alecrim como cobertura em queijos favoreceu a retenção da umidade, tornando-os mais macios. Os queijos fabricados com leite pasteurizado apresentaram maiores índices de proteólise do que os fabricados com leite cru, o que pode indicar uma possível inibição das bactérias da cultura *starter* por parte das bactérias autóctones. A composição em ácidos graxos dos queijos não apresentou alterações significativas com o decorrer da maturação, porém houve aumento da temperatura de estabilidade, da temperatura de oxidação e da entalpia da fração lipídica de queijos adicionados de alecrim. Um aumento do teor de hidrogênios dialílicos, alílicos e vinílicos foi observado para esses queijos. Os dados obtidos indicam um possível efeito protetor do alecrim contra a oxidação, uma vez que após 45 dias em contato com os queijos permitiu a difusão de compostos antioxidantes do alecrim. Na análise sensorial, os queijos recobertos com alecrim apresentaram maior maciez, odor e sabor de ervas. Testes com consumidores possibilitaram verificar que o queijo fabricado com leite cru e com adição de alecrim obteve uma boa aceitação sensorial, com 82% em média. Este trabalho demonstra que o queijo de massa semidura recoberto com gordura suína e alecrim torna-se uma possibilidade de agregar valor e diversificar a produção de queijos finos brasileiros.

Palavras-chave: Análise Descritiva Quantitativa, antioxidante, quimiometria, queijos finos.



## ABSTRACT

Since 2008, there has been a significant increase within Brazil in the production and consumption of cheeses, especially ripened cheeses. This indicates that within the domestic market there is a demand for differentiated products, with a wide variety of flavours and aromas. Consequently, it is important to develop different types of cheeses with characteristics that meet the expectations of the Brazilian consumer. In this light, the objective of this study was to develop a semi-hard cheese, covered with pork fat and dried rosemary during the ripening process and evaluate the influence of the spice, and milk pasteurisation, on the physical, chemical and sensory characteristics of the cheese. The antioxidant activity of rosemary in the lipid fraction of the cheeses was assessed. Preference, acceptance and purchase intent tests were conducted to verify the potential market for this product. The results of the physicochemical analyses showed that the use of pork fat and rosemary as a coating for the cheeses allowed moisture retention, making them softer. The cheeses made with pasteurised milk had higher rates of proteolysis than those made with raw milk, which may indicate a possible inhibition of starter culture bacteria on the part of indigenous bacteria. The composition of the fatty acids in the cheeses did not change significantly over the course of maturation; however, there was an increase in stability temperature, oxidation temperature and the enthalpy of the lipid fraction of the cheeses with added rosemary. An increased content of allylic, diallylic and vinylic hydrogens was observed for these cheeses. These data indicate a possible protective effect of rosemary against oxidation, because 45 days in contact with the cheeses allowed the diffusion of antioxidant compounds from the rosemary. In the sensory analysis, the cheeses covered with rosemary showed greater softness, smell and taste of herbs. Consumer tests verified that the cheese made from raw milk with added rosemary received a good sensory acceptance, with 82% on average. This study demonstrates that semi-hard cheese covered with pork fat and rosemary represents an opportunity to add value and diversify the production of Brazilian ripened cheeses.

**Keywords:** Quantitative Descriptive Analysis, antioxidant, chemometrics, ripened cheeses.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO NO ÍNDICE DE EXTENSÃO DA PROTEÓLISE (IEP) (A), ÍNDICE DE PROFUNDIDADE DA PROTEÓLISE (IPP) (B), TIROSINA (TYR) (C) E TRIPTOFANO (TRP) (D) DURANTE A MATURAÇÃO DOS QUEIJOS.....	37
FIGURA 2 - GRÁFICO DE SCORES (A) E LOADINGS (B) DE PC1 X PC2. LNP/C (■); LNP/A (●), LP/C (▲); LP/A (▼).....	42
FIGURA 3 - DENDROGRAMA OBTIDO DA ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTOS.....	43
FIGURA 4 - ÍNDICE DE ACEITAÇÃO PARA O QUEIJO LNP/A (LEITE NÃO PASTEURIZADO/ALECRIM) PARA OS ATRIBUTOS IMPRESSÃO GLOBAL, APARÊNCIA (COM E SEM ALECRIM), SABOR, AROMA E TEXTURA.....	47
FIGURA 5 - INTENÇÃO DE COMPRA DOS CONSUMIDORES PARA O QUEIJO LNP/A (NÃO PASTEURIZADO/ALECRIM) EM RELAÇÃO AOS ATRIBUTOS IMPRESSÃO GLOBAL (A) E APARÊNCIA COM ALECRIM (B).....	48

### CAPÍTULO 2

FIGURA 1 - ESTRUTURA DE COMPOSTOS FENÓLICOS ISOLADOS DO ALECRIM.....	59
FIGURA 2 - ESPECTRO DE RMN DE <sup>1</sup> H DE UM TRIACILGLICEROL COM OS SINAIS REFERENTES AOS ÁCIDOS GRAXOS E AO GLICEROL.....	61
FIGURA 3 - PERFIL DA CURVA TG-DTG, TÍPICO PARA A GORDURA DE TODOS OS QUEIJOS.....	70
FIGURA 4 - FIGURA 4 – CURVA DSC TÍPICA DA GORDURA DE TODOS OS QUEIJOS.....	71

FIGURA 5 -	GRÁFICO DE SCORES (A) DA PC1 <i>VERSUS</i> PC2 DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS PRODUZIDOS COM LEITE PASTEURIZADO (AZUL) E NÃO PASTEURIZADO (PRETO). GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> (B).....	75
FIGURA 6	GRÁFICO DE SCORES (A) DA PC1 <i>VERSUS</i> PC2 DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS COM 50 E 60 DIAS DE MATURAÇÃO NA PRESENÇA (PRETO) E AUSÊNCIA (AZUL) DE ALECRIM. GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> (B).....	76

### **CAPÍTULO 3**

FIGURA 1 -	QUEIJO CONTROLE (A), COBERTO COM ALECRIM (B), PRODUZIDO COM LEITE NÃO PASTEURIZADO, FRACIONADO (C) E AMOSTRA SERVIDA AOS JULGADORES (QUEIJO PRODUZIDO COM LEITE PASTEURIZADO) (D).....	91
FIGURA 2 -	TESTE SEQUENCIAL PARA SELEÇÃO DE JULGADORES.....	94
FIGURA 3 -	FICHA DE TOMADA DE DADOS DA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA.....	96
FIGURA 4 -	GRÁFICO DE SCORES (A) E <i>LOADINGS</i> (B) DA PC1 <i>VERSUS</i> PC2 DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS.....	107

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

TABELA 1 -	PARÂMETROS FÍSICOS DE PESO, ALTURA E DIÂMETRO DOS QUEIJOS APÓS 60 DIAS DE MATURAÇÃO.....	31
TABELA 2 -	EFEITO DA PRESENÇA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NOS PARÂMETROS DE COR EXTERNA DO QUEIJO DURANTE A MATURAÇÃO.....	33
TABELA 3 -	EFEITO DA PRESENÇA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NOS PARÂMETROS DE COR INTERNA DO QUEIJO DURANTE A MATURAÇÃO.....	34
TABELA 4 -	EFEITO DA PRESENÇA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS QUEIJOS DURANTE A MATURAÇÃO.....	36
TABELA 5 -	EFEITO DA ADIÇÃO DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NO PERFIL DE TEXTURA DOS QUEIJOS DURANTE A MATURAÇÃO.....	40
TABELA 6	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, DE TEXTURA E COR DOS <i>CLUSTERS</i> .....	45
TABELA 7	DIFERENÇAS ENTRE A SOMA DE ORDENS DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS.....	46

### CAPÍTULO 2

TABELA 1 -	EFEITO DA PASTEURIZAÇÃO E DA ADIÇÃO DE ALECRIM NA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DOS QUEIJOS.....	68
TABELA 2 -	PERDA DE MASSA (%), TEMPERATURA DE ESTABILIDADE	71

	(T <sub>0</sub> ), TEMPERATURA FINAL DE DECOMPOSIÇÃO (T <sub>F</sub> ) E TEMPERATURA DE PICO (T <sub>P</sub> ) DAS AMOSTRAS DE GORDURA DOS QUEIJOS.....	
TABELA 3 -	TEMPERATURA ONSET OU DE INÍCIO DA OXIDAÇÃO (T <sub>0</sub> ), TEMPERATURA DE PICO (T <sub>P</sub> ) E ENTALPIA (ΔH) OBTIDAS POR DSC DAS AMOSTRAS DE GORDURA DOS QUEIJOS.....	73

### CAPÍTULO 3

TABELA 1 -	PADRÕES UTILIZADOS PARA DETECÇÃO DE GOSTOS BÁSICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E EM QUEIJO MINAS FRESCAL.....	92
TABELA 2 -	PADRÕES UTILIZADOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE ODORES CARACTERÍSTICOS DE QUEIJOS.....	93
TABELA 3 -	ATRIBUTOS, SENSORIAIS, DEFINIÇÕES E SEUS RESPECTIVOS PADRÕES UTILIZADOS NA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA DOS QUEIJOS.....	99
TABELA 4	DESEMPENHO DOS JULGADORES EM RELAÇÃO AO PODER DISCRIMINATÓRIO ( $p_{amostras}$ ) E REPETIBILIDADE ( $p_{repetição}$ ) NA ANÁLISE SENSORIAL DOS QUEIJOS.....	102
TABELA 5	PONTUAÇÃO MÉDIA OBTIDA NA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA PARA OS QUEIJOS ELABORADOS.....	103
TABELA 6	CORRELAÇÃO ENTRE ATRIBUTOS PARA OS QUEIJOS ELABORADOS.....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQ	- Associação Brasileira das Indústrias de Queijos
UR	- Umidade relativa
WI	- Índice de brancura
$\Delta E$	- Diferença de cor entre as amostras com alecrim e as amostras controle
TPA	- Perfil de textura
ETLQUEIJOS	- Escola Tecnológica de Leite e Queijos dos Campos Gerais
UEPG	- Universidade Estadual de Ponta Grossa
LP/C	- Queijo fabricado com leite pasteurizado controle
LP/A	- Queijo fabricado com leite pasteurizado recoberto com alecrim
LNP/C	- Queijo fabricado com leite não pasteurizado controle
LNP/A	- Queijo fabricado com leite não pasteurizado recoberto com alecrim
ANOVA	- Análise de Variância
TYR	- Tirosina
TRP	- Triptofano
IEP	- Índice de extensão da proteólise
IPP	- Índice de profundidade da proteólise
HCA	- Análise Hierárquica de Agrupamentos
PCA	- Análise de Componentes Principais
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
CG/MS	- Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrômetro de Massa
TG	- Termogravimetria
DTG	- Termogravimetria Diferencial
TMS	- Tetrametilsilano
ADQ	- Análise Descritiva Quantitativa
DMS	- Diferença mínima significativa
CIPP	- Centro de Pesquisa e Pós-Graduação
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
PVC	- Cloreto de polivinila

## LISTA DE SIGLAS

L*	-	Luminosidade
a*	-	Cromaticidade + vermelha – verde
b*	-	Cromaticidade + amarelo – azul
mm	-	Milímetros
s	-	Segundos
%	-	Por cento
$\beta$	-	Beta
$\alpha$	-	Alfa
mg	-	Miligramas
g	-	Gramas
m	-	Metros
$^1\text{H}$	-	Hidrogênio (próton)
$^{13}\text{C}$	-	Carbono 13
cm	-	Centímetros
°C	-	Graus centígrados
mL	-	Mililitros
mM	-	Milimols
$\mu\text{L}$	-	Microlitros
MHz	-	MegaHertz
ppm	-	Partes por milhão (Hz/10 <sup>6</sup> Hz)

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b>	17
<b>OBJETIVOS</b>	19
<b>CAPÍTULO 1 - MATURAÇÃO DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA RECOBERTO COM GORDURA SUÍNA E ALECRIM (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.) – UMA ABORDAGEM QUIMIOMÉTRICA</b>	20
<b>RESUMO</b>	21
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	23
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	25
2.1 FABRICAÇÃO E AMOSTRAGEM	25
2.2 MEDIDAS DE COR	27
2.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	27
2.4 PROTEÓLISE	27
2.5 PERFIL DE TEXTURA (TPA)	28
2.6 ANÁLISE SENSORIAL COM CONSUMIDORES	28
2.6.1 Teste de preferência	29
2.6.2 Teste de aceitação	29
2.6.3 Teste de intenção de compra	29
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA E QUIMIOMETRIA	30
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	31
3.1 PARÂMETROS FÍSICOS	31
3.2 AVALIAÇÃO DE COR	32
3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	34
3.4 PROTEÓLISE	36
3.5 ATRIBUTOS DE TEXTURA	38
3.6 ANÁLISE MULTIVARIADA	41
3.6.1 Análise de Componentes Principais	41
3.6.2 Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)	42
3.7 ANÁLISE SENSORIAL	46
3.7.1 Preferência	46
3.7.2 Aceitação	46
3.7.3 Intenção de compra	48



<b>4 CONCLUSÃO</b>	49
<b>REFERÊNCIAS</b>	50
<b>CAPÍTULO 2 - AVALIAÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA MATURADO RECOBERTO COM ALECRIM (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.) POR ANÁLISE TÉRMICA E RMN de <sup>1</sup>H</b>	55
<b>RESUMO</b>	56
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	58
<b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	62
2.1 ELABORAÇÃO DOS QUEIJOS	62
2.2 OBTENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA	64
2.3 PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA	64
2.4 ANÁLISE TÉRMICA	65
2.4.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	65
2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	65
2.5 ESPECTROS DE RMN DE <sup>1</sup> H	66
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	66
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	67
3.1 COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS	67
3.2 ANÁLISE TÉRMICA	69
3.3 QUIMIOMETRIA E RMN DE <sup>1</sup> H	74
<b>4 CONCLUSÃO</b>	77
<b>REFERÊNCIAS</b>	78
<b>CAPÍTULO 3 - QUEIJO SEMIDURO MATURADO COM COBERTURA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM (<i>Rosmarinus officinalis</i> L.): ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA</b>	84
<b>RESUMO</b>	85
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	87
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b>	89
2.1 ELABORAÇÃO DOS QUEIJOS	89
2.2 ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA	91
2.2.1 Recrutamento dos candidatos	91
2.2.2 Pré-Seleção dos julgadores	92
2.2.2.1 Teste de identificação gostos básicos	92
2.2.2.2 Teste de identificação de odores	93

2.2.2.3	Teste triangular .....	94
2.2.3	Levantamento da terminologia descritiva .....	95
2.2.4	Treinamento .....	95
2.2.5	Avaliação das amostras (Análise Descritiva Quantitativa) .....	97
2.2.6	Análise estatística e quimiométrica .....	98
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>98</b>
3.1	RECRUTAMENTO E PRÉ-SELEÇÃO .....	98
3.2	LEVANTAMENTO DOS TERMOS DESCRITIVOS .....	99
3.3	ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA.....	103
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>
	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>10913</b>
	<b>ANEXO.....</b>	<b>114</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>116</b>

## INTRODUÇÃO

O cenário do queijo no Brasil tem apresentado modificações positivas. Desde 2007 observa-se um aumento significativo da oferta de queijos finos, até então pouco explorados em função da falta de hábito de consumo e da falta de profissionais que conheçam a tecnologia de queijos maturados. Dessa forma, o desenvolvimento desse tipo de produto apresenta-se interessante e motivador aos empresários do ramo de laticínios.

Os dados de mercado são favoráveis ao aumento do consumo de queijos no Brasil. De 2010 para 2011, houve um aumento de 31,8% na importação e diminuição de 25% na exportação de queijos. O Brasil é o terceiro maior produtor de queijos, com 700 mil toneladas no ano de 2011, ficando atrás somente dos Estados Unidos com aproximadamente 5 milhões toneladas e da União Europeia, com 710 mil toneladas. Houve um aumento de consumo de queijos no Brasil de 666 mil toneladas em 2010 para 701 mil toneladas em 2011, com aumento do consumo *per capita* de 4,1% nesse período (ANUALPEC, 2012).

Os queijos convencionais e os queijos processados foram as duas classes que impulsionaram o crescimento do setor no Brasil, com 30% e 40%, respectivamente, no período de 2003 a 2007. Os queijos finos apresentaram 23% de aumento de produção, fato observado pela demanda de consumidores com maior poder aquisitivo que realizam viagens internacionais e conhecem novos produtos (ABIQ, 2007). Pode-se observar que o brasileiro está interessado e curioso por novos produtos e sabores e os queijos finos se enquadram perfeitamente nessa situação.

Dessa forma, os queijos finos devem passar por modificações de processo para que a qualidade sensorial atenda ao consumidor brasileiro. A Europa domina a arte de fabricação de queijos finos há mais de 2000 anos e os consumidores apresentam um hábito cultural muito forte sobre a sua qualidade. Os mesmos queijos europeus maturados por longos períodos de tempo possivelmente não atendem a expectativa geral do consumidor brasileiro, habituado a consumir queijos com sabor e aroma mais suaves, como Mussarella, Prato e Minas Frescal. Sob esse aspecto, os queijos finos no Brasil devem ser elaborados de forma que a maturação promova características que satisfaçam diferentes tipos de consumidores.

O desenvolvimento de novos queijos ou estabelecimento de protocolos de queijos finos torna-se importante para atender a situação de mercado atual. Queijos recobertos ou com adição de especiarias na massa, maturados ou não, já são comumente encontrados na Europa. Na Espanha, existe o queijo Al Romero, elaborado com leite de cabra e/ou ovelha, recoberto com gordura suína e alecrim durante o processo de maturação. Essa cobertura promove o surgimento de novos aromas e sabores no queijo, o que o torna muito apreciado naquele país. No entanto, esse queijo é feito de forma artesanal existindo poucas informações sobre o produto.

A elaboração de um queijo de massa semidura maturado com uma cobertura de alecrim, o qual é reconhecido por suas propriedades sensoriais e funcionais, torna-se uma inovação no mercado nacional.

Este trabalho foi dividido em três capítulos. Na **Capítulo 1** foi descrito o protocolo de elaboração de queijo de massa semidura recoberto com gordura suína e alecrim e avaliou-se a influência da pasteurização do leite e da cobertura nas características físico-químicas, de cor e textura dos queijos. Foram realizados testes sensoriais no intuito de verificar a preferência dos consumidores em relação aos quatro tratamentos elaborados, a aceitação e a intenção de compra do produto preferido. No **Capítulo 2** foi avaliada a influência do alecrim na estabilidade oxidativa da fração lipídica dos queijos pela avaliação da composição em ácidos graxos, comportamento frente ao estresse térmico e modificação no teor de ácidos graxos insaturados no decorrer da maturação. No **Capítulo 3** foi realizada a caracterização sensorial dos queijos através de atributos previamente definidos, por Análise Descritiva Quantitativa, após seleção e treinamento de uma equipe de julgadores.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GERAL

- *Elaborar e avaliar* um protocolo de fabricação de queijo de massa semidura maturado recoberto com gordura suína e alecrim desidratado.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- *Avaliar* o efeito da pasteurização do leite e da adição de gordura suína e alecrim sobre os parâmetros físico-químicos, de cor e de textura dos queijos;
- *Realizar* testes de preferência e aceitação nos queijos obtidos;
- *Verificar* o efeito antioxidante do alecrim na fração lipídica dos queijos;
- *Treinar* uma equipe de julgadores para análise dos queijos;
- *Obter* o perfil sensorial dos queijos obtidos de leite cru e pasteurizado, na ausência e presença de gordura suína e alecrim como cobertura.

## **CAPÍTULO 1**

**MATURAÇÃO DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA RECOBERTO COM  
GORDURA SUÍNA E ALECRIM (*Rosmarinus officinalis* L.) – UMA ABORDAGEM  
QUIMIOMÉTRICA**

## RESUMO

Na classe de queijos finos existe um crescente interesse pela incorporação de especiarias à massa ou sobre a casca a fim de modificar ou transferir características específicas aos produtos. Dessa forma, o trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da pasteurização do leite bovino sobre os parâmetros físico-químicos, na cor e na textura, durante o período de maturação de queijo de massa semidura recoberto com gordura suína e alecrim. Os queijos de massa semidura foram elaborados com leite bovino (raça Holandesa) pasteurizado e cru, na presença e ausência do recobrimento. A maturação ocorreu durante 60 dias em condições controladas (12 °C e 85%-90% UR). Nesse período foram feitas amostragens e análises físicas, físico-químicas e instrumentais. Os dados foram analisados por quimiometria a fim de verificar diferenças entre os queijos. Os queijos no início da maturação se diferenciaram dos demais por parâmetros de cor ( $L^*$  e WI) e umidade. Queijos após 60 dias de maturação, obtidos com leite cru, apresentaram-se mais firmes e foram preferidos sensorialmente em detrimento dos obtidos com leite pasteurizado. A cobertura possibilitou aos produtos finais um teor de umidade superior quando comparado ao mesmo queijo sem cobertura. O teste com consumidores permitiu verificar que o queijo obtido de leite cru e recoberto com a gordura e alecrim foi o mais preferido e obteve aceitação média de 82%. Este trabalho demonstra que o queijo de massa semidura recoberto com gordura suína e alecrim torna-se mais uma possibilidade de agregar valor e diversificar a produção de queijos finos, já que apresentou uma elevada aceitação sensorial devido às características da cobertura e às características sensoriais (aroma e sabor) específicas do alecrim.

Palavras-chave: queijos finos, especiaria, qualidade, quimiometria.

## ABSTRACT

In the area of ripened cheeses there is growing interest in incorporating spices within a cheese or onto the rind in order to modify or transfer particular characteristics to it. Thus, this study aimed to evaluate the effect of the pasteurisation of bovine milk on physicochemical parameters such as colour and texture during the maturation period of semi-hard cheese covered with pork fat and rosemary. The semi-hard cheeses were made with pasteurised, raw cow's milk (Holstein), with and without coating. Maturation occurred over 60 days under controlled conditions (12 °C and 85-90% RH). During this period sampling was carried out as well as physical, physicochemical and instrumental analyses. Data were analysed chemometrically to verify the differences between the cheeses. The early ripening cheeses differed from the others by colour parameters ( $L^*$  and WI) and moisture content. After 60 days of maturation the cheeses obtained from raw milk were firmer and were sensorially preferred over those obtained from pasteurised milk. The coating gave the final products higher moisture content compared to the same cheese without coating. Consumer testing showed that the cheese obtained from raw milk and coated with fat and rosemary was the most preferred and achieved an average acceptance rate of 82%. This study demonstrates that semi-hard cheese coated with pork fat and rosemary is another possibility to add value and to diversify the production of ripened cheeses, given that the cheese showed a high level of sensorial acceptance due to the specific coating of rosemary (aroma and flavour).

Keywords: ripened cheeses, spice, quality, chemometrics.



## 1 INTRODUÇÃO

Uma condição não convencional na fabricação de queijos pode incluir o uso de materiais vegetais, como cobertura ou incorporado à massa, tanto em queijos frescos quanto em maturados. Em queijos recobertos, o material vegetal está presente na casca até o momento do consumo, geralmente ervas ou subprodutos da fabricação de vinho (DI CAGNO *et al.*, 2007). Na Espanha, vários tipos de queijos recebem a denominação “Al Romero” devido à incorporação de alecrim na casca. Existem queijos de leite de ovelha cobertos com alecrim, aderido pela aplicação superficial de gordura suína e maturados por oito a dez meses; queijos de leite de cabra com alecrim na superfície e maturados por 45 dias; queijo de leite de ovelha coberto com azeite de oliva durante sete meses, seguido por cobertura com alecrim e maturação por mais cinco meses.

Há um crescente interesse no uso de fitoquímicos na elaboração de alimentos e, nesse contexto, os compostos fenólicos se tornam atrativos devido à sua atividade antioxidante e antimicrobiana (PROESTOS; SERELI; KOMAITIS, 2006). Dentre inúmeras plantas que apresentam atividade antioxidante, o alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.), na sua forma natural ou na forma de extrato, é amplamente utilizado em muitos alimentos (TERPINC; BEZJAK; ABRAMOVIC, 2009), além de fornecer características sensoriais diferenciadas, muitas vezes apreciadas pelo consumidor. Seus principais compostos antioxidantes são os diterpenos fenólicos carnosol e ácido carnósico, além do ácido rosmarínico (DEL BAÑO *et al.*, 2003; THORSEN; HILDEBRANDT, 2003; WELLWOOD; COLE, 2004).

O uso de leite pasteurizado na fabricação de queijos prejudica o desenvolvimento de sabor e aroma, devido à inativação de enzimas e eliminação de micro-organismos benéficos (ATASOY; TÜRKÖGLÜ, 2009), cuja atividade enzimática nem sempre é substituída com êxito pelas bactérias da cultura *starter* (CALVO *et al.*, 2007). A pasteurização do leite, por outro lado, destrói células vegetativas de micro-organismos patogênicos e a maioria dos deterioradores, promovendo inocuidade ao produto lácteo obtido. No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) permite a fabricação e comercialização de queijos de massa semidura e dura elaborados a partir de leite cru desde que sua maturação seja em temperatura acima de 5 °C e por um período

de, no mínimo, 60 dias (BRASIL, 1996a). Na Europa, principalmente em países como Itália, França e Suíça, os queijos fabricados com leite cru representam uma proporção significativa do mercado (GRAPPIN; BEUVIER, 1997).

A maturação de queijos envolve uma série de processos bioquímicos, dentre eles: proteólise (SOUSA; ARDÖ; MCSWEENEY, 2001), lipólise (COLLINS; MCSWEENEY; WILKINSON, 2003) e glicólise (MCSWEENEY; FOX, 2004). A proteólise consiste no evento inicial e mais complexo que ocorre no queijo. A caseína é hidrolisada a peptídeos de menor massa molar pelo coalho, que apresenta uma atividade residual na coalhada, pela plasmina e por enzimas que podem estar presentes naturalmente no leite. Esses peptídeos são posteriormente hidrolisados a peptídeos menores e aminoácidos por proteinases e peptidases provenientes de bactérias ácido-láticas da cultura iniciadora ou não iniciadora e da microbiota secundária (UPADHYAY *et al.*, 2004). Esse fenômeno tem função no desenvolvimento do sabor e da textura na maioria dos queijos (FOX, 1989; SOUSA; ARDÖ; MCSWEENEY, 2001). Para a maioria dos queijos duros e semiduros, a proteólise é comumente utilizada como índice de maturação, e o seu uso como índice envolve separação, quantificação e caracterização dos componentes nitrogenados do queijo durante a sua maturação (FARKEY; FOX, 1990). Os índices de extensão e profundidade da proteólise estão diretamente relacionados a fatores como composição, maturação e características sensoriais dos queijos.

As características de textura dos queijos são afetadas pela proteólise, pois essa promove alterações estruturais devido à quebra da rede proteica responsável pela integridade da matriz. A análise do perfil de textura (TPA) se assemelha a ação de compressão dos dentes molares durante a mastigação, o que possibilita uma previsão de características de textura antes mesmo de o produto ser consumido (DELGADO *et al.*, 2011).

A quimiometria tem sido amplamente utilizada em estudos de queijos a fim de classificar ou separar os produtos em função de vários parâmetros, como os efeitos de enzimas comerciais nos parâmetros de qualidade; efeito da microbiota autóctone, condições ambientais, operações unitárias, utilização de leite cru e pasteurizado, diferentes tipos de leites (cabra, ovelha e bovino) e classificação de queijos com denominação de origem (HERNÁNDEZ *et al.*, 2009; HOORDE *et al.*, 2010; AQUILANTI *et al.*, 2013; GUERREIRO *et al.*, 2013).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da pasteurização do leite sobre os parâmetros físico-químicos, cor e textura durante período de maturação de queijo de massa semidura na presença e ausência de cobertura com gordura suína e alecrim.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. FABRICAÇÃO E AMOSTRAGEM

Para definição do protocolo de elaboração dos queijos, foram realizados sucessivos testes. Inicialmente foram elaborados queijos de massa dura, os quais ficaram sensorialmente inadequados. Em seguida, foram elaborados queijos de massa semidura e avaliou-se o melhor período para adição do alecrim e qual substrato seria utilizado para possibilitar a adesão do mesmo nas peças de queijos. Testou-se gordura suína ou manteiga, adicionados no 15º dia ou no 30º dia de maturação. Após análise sensorial verificou-se que o produto sensorialmente preferido continha gordura suína e alecrim, adicionados no 15º dia de maturação.

Duas bateladas de queijos foram produzidas na Usina Piloto da Escola Tecnológica de Leite e Queijos dos Campos Gerais (ETLQueijos) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, em diferentes dias e com uso do leite da mesma fazenda (Fazenda Escola Capão da Onça – Universidade Estadual de Ponta Grossa).

O protocolo de elaboração do queijo de massa semidura utilizado nesta pesquisa foi desenvolvido e validado na planta piloto da ETLQueijos. Foram utilizados 300 L de leite cru de vacas da raça Holandesa e, desse volume, 75 L de leite foram submetidos a tratamento térmico (72 °C/15 s) em pasteurizador a placas (Mec Milk) e 75 L foram mantidos cru (sem pasteurização) em cada batelada.

As temperaturas do leite pasteurizado e do leite cru foram ajustadas para 37 °C em tanques de aço inoxidável (AISI 304) com camisa e aquecimento a gás (capacidade para 100 L, Mec Milk, Pompeia, São Paulo, Brasil). Cultura termofílica comercial liofilizada (Biolact T-12) contendo *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus helveticus*, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* e *Lactobacillus casei*, gentilmente doada pela AEB Group (São José dos Pinhais, Paraná, Brasil), foi

inoculada na quantidade de  $0,025 \text{ g.L}^{-1}$ . Vinte minutos após a inoculação da cultura, foi adicionado em cada lote  $0,4 \text{ mL.L}^{-1}$  de cloreto de cálcio (Coalhopar, Alto Piquiri, Paraná, Brasil) a 50% e  $0,016 \text{ g.L}^{-1}$  de coalho em pó (HA-LA 2154 IMCU, Chr. Hansen, Brasil, Valinhos, São Paulo) diluído em água deionizada.

Decorrido o tempo de coagulação, de aproximadamente 45 minutos, a coalhada foi cortada, com auxílio de liras, em cubos de 1 cm de aresta, com agitação lenta e contínua da massa durante 20 minutos, seguida pela dessoragem parcial (remoção de 30% do soro) e segunda agitação, após adição de 20% de água a  $70\text{-}80^\circ\text{C}$ , durante 60 minutos. Após esse período, a massa foi pré-prensada (duas vezes o peso da massa) por 15 minutos, transferida para formas de polipropileno (110 mm de diâmetro por 86 mm de altura) e submetida à prensagem, com o mesmo peso da massa, por 1 hora e 30 minutos, com viragens a cada 30 minutos. Foram obtidas 30 peças de queijos fabricados com leite pasteurizado (tratamento LP/C - controle) e 30 peças de queijos fabricados com leite não pasteurizado (tratamento LNP/C - controle).

Atingido o tempo de prensagem, os queijos foram desenformados, colocados em salmoura a 16% (m/v) durante 24 h e levados à câmara de maturação (MecMilk, Pompeia, São Paulo, Brasil) com controle de umidade por aspersão indireta de água e de temperatura (modelo N322RHT, NOVUS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil), na qual foram mantidos por 60 dias à temperatura de  $12 \pm 2^\circ\text{C}$  e umidade relativa de 85%-90%.

No décimo quinto dia de maturação, 15 peças de queijos fabricados com leite pasteurizado e 15 peças de queijos fabricados com leite não pasteurizado foram recobertas manualmente com uma camada de gordura suína (marca Batavo, Carambeí, Paraná, Brasil) na proporção de 3% (m/m) e folhas de alecrim desidratadas (Chamel Produtos Naturais, Campo Largo, Paraná, Brasil) na proporção de 4% (m/m), em relação à massa do queijo. Essas peças deram origem aos tratamentos denominados LP/A (referente aos queijos elaborados com leite pasteurizado) e LNP/A (referente aos queijos elaborados com leite não pasteurizado). As análises foram realizadas depois de 1, 20, 40 e 60 dias de maturação. Em cada data, duas peças de queijo de cada um dos tratamentos (LNP/C, LNP/A, LP/C, LP/A) foram retiradas da câmara de maturação para a realização das análises. Os queijos recobertos com alecrim foram raspados para remoção do alecrim e gordura antes das análises. Após 60 dias de maturação, foram

obtidos dados de peso (g), altura (cm) e diâmetro (cm) de cinco peças de cada tratamento.

## 2.2. MEDIDAS DE COR

A cor das amostras foi analisada com um colorímetro MiniScan EZ (Hunter Lab, Reston, Virginia, USA). Foram realizadas leituras referentes à superfície (casca) e ao centro dos queijos. Os valores  $L^*$  (luminosidade; 100=branco, 0=preto),  $a^*$  (cromaticidade; +, vermelha; -, verde) e  $b^*$  (cromaticidade; +, amarelo; -, azul) foram registrados. Diferença de cor entre as amostras com alecrim e as amostras controle ( $\Delta E$ ) e índice de brancura ( $WI$ ) foram calculados segundo Di Marzo *et al.* (2006).

## 2.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Os queijos, após trituração em processador doméstico (Philips Walita, modelo RI 7620, Barueri, São Paulo, Brasil), foram submetidos à análise de acidez titulável, umidade pelo método gravimétrico após secagem em estufa a 105 °C e cinzas por incineração em mufla a 550 °C (IAL, 2008), gordura pelo método de Gerber e nitrogênio total pelo método de Kjeldahl (AOAC, 1995). Os valores de nitrogênio foram multiplicados pelo fator de conversão 6,38 para obtenção do teor de proteína (IAL, 2008).

## 2.4. PROTEÓLISE

A proteólise foi avaliada pela determinação dos teores de nitrogênio solúvel em pH 4,6 (BARBANO; LYNCH; FLEMING, 1991) e nitrogênio solúvel em ácido tricloroacético (Synth, Diadema, São Paulo, Brasil ) 12% (v/v) (AOAC, 1995). Os cálculos do índice de extensão da proteólise (IEP) e profundidade da proteólise (IPP)

foram realizados segundo descrito por De Rensis, Petenate e Viotto (2009). A proteólise foi avaliada também pela concentração de tirosina e triptofano pelo método clássico de Vakaleris e Prince (1959).

## 2.5. PERFIL DE TEXTURA (TPA)

Cilindros de 2 cm de diâmetro por 2 cm de altura foram retirados dos queijos, de forma a obter 6 repetições por amostra. A determinação do perfil de textura foi realizada em texturômetro TA-XT *plus Texture Analyser* (Stable Micro Systems, Godalming, UK) utilizando *probe* cilíndrico de alumínio de 35 cm de diâmetro. A velocidade do teste foi de  $0,8 \text{ mm.s}^{-1}$ , com dupla compressão de 30% da altura inicial da amostra segundo Bertolino *et al.* (2011), com modificações, à temperatura de 25 °C.

## 2.6. ANÁLISE SENSORIAL COM CONSUMIDORES

Antes da realização dos testes sensoriais, este trabalho passou pela aprovação do Comitê Permanente de Ética em Pesquisa da Universidade Estadual de Ponta Grossa, que emitiu parecer favorável nº 137/2011, conforme Resolução 196/96 do Conselho Nacional de Saúde (BRASIL, 1996b).

A análise sensorial foi realizada após 60 dias de maturação. As amostras a serem servidas aos julgadores foram cortadas em cunhas a partir da peça inteira (1/10 do queijo) e então, a partir de cada cunha, foram obtidos dois pedaços, de forma a apresentar a cada julgador todas as partes do queijo (centro e casca). Em todos os testes, foi removida a camada de gordura suína e alecrim dos queijos que apresentavam essa cobertura. As amostras foram servidas a 15 °C em copos de PVC descartáveis (50 mL) com números de três dígitos aleatórios. Os julgadores tiveram acesso livre à água potável e biscoito para auxiliar na limpeza do palato entre as amostras. Os testes foram realizados com 100 julgadores não treinados com idade entre 18 e 60 anos.

### 2.6.1. Teste de preferência

Os queijos foram avaliados de acordo com a preferência em relação à impressão global. As quatro amostras (LNP/C, LNP/A, LP/C, LP/A) foram submetidas ao Teste de Preferência por Ordenação no qual os consumidores foram orientados a ordenar as amostras em ordem crescente de preferência, sendo a nota 1 atribuída para a amostra mais preferida e 4 para a menos preferida. Os dados foram analisados segundo o método de Friedman (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007). O queijo preferido pelos julgadores foi utilizado nos testes de aceitação e intenção de compra.

### 2.6.2. Teste de aceitação

Foi avaliada a aceitação do queijo em relação aos atributos impressão global, aparência com alecrim, aparência sem alecrim, sabor, aroma e textura usando uma escala hedônica de 5 pontos (1 = desgostei muito, 3 = não gostei nem desgostei, 5 = gostei muito). A partir dos dados foi calculado o Índice de Aceitação referente a cada atributo, a partir da média (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007).

### 2.6.3. Teste de intenção de compra

Os julgadores foram questionados sobre a sua intenção em comprar o queijo baseados na impressão global e na aparência com alecrim, por meio de uma escala que variou de 1 = certamente não compraria a 5 = certamente compraria. Os dados foram avaliados a partir da média das notas de todos os consumidores (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007).

## 2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA E QUIMIOMETRIA

Os dados foram apresentados como média  $\pm$  desvio padrão. Inicialmente, todas as variáveis foram submetidas ao teste de normalidade por Shapiro-Wilk e homogeneidade de variância pelo teste de Hartley ( $p > 0,05$ ). Em seguida, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) para todos os dados, seguido pelo teste de Fisher *post hoc* de diferença de médias, considerando-se  $p < 0,05$  como significativo.

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi aplicada para separar as amostras ( $n = 16$ ) de acordo com os valores de  $L^*$  (externo),  $a^*$  (externo),  $b^*$  (externo), WI (externo),  $L^*$  (interno),  $a^*$  (interno),  $b^*$  (interno), WI (interno), umidade, gordura, cinzas, proteína, acidez titulável, índice de extensão de proteólise (IEP), índice de profundidade da proteólise (IPP), tirosina (TYR), triptofano (TRP), dureza, adesividade, elasticidade, coesividade, gomosidade, mastigabilidade e resiliência. Foi utilizado o autoescalamento como pré-tratamento dos resultados, a fim de equalizar a importância estatística de todas as variáveis.

A Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) foi realizada nos dados autoescalados. A similaridade entre as amostras foi calculada com base no quadrado da distância Euclidiana e o Método de Ward foi usado para estabelecer os agrupamentos. O dendrograma impõe uma hierarquia pela similaridade, de modo que torna possível uma visão bi-dimensional da similaridade ou dissimilaridade de todo o conjunto de amostras. Os dados foram submetidos ao teste de Hartley para checar a homogeneidade de variâncias e à análise de Variância (ANOVA) e teste de Fisher *post hoc* para identificar diferenças entre os agrupamentos. Para as variáveis que apresentaram variâncias não homogêneas ( $p < 0,05$ ), foi realizado um teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, equivalente ao ANOVA.

Os métodos quimiométricos (PCA and HCA) foram executados em software *Pirouette* 4.1 (Infometrix®, Bothell, WA, USA) e os outros procedimentos estatísticos foram realizados no software Statistica 7.0 (StatSoft Inc. South America, Tulsa, OK, USA).



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. PARÂMETROS FÍSICOS

Os queijos apresentaram formato cilíndrico (9,8 cm em média), altura média de 4,6 cm e peso variando entre 390 e 430 g (TABELA 1). Queijos pequenos de massa semidura a dura apresentam uma perda de umidade significativa durante a maturação podendo alcançar valores superiores a 10% (FOX, 1989). A gordura suína e o alecrim como cobertura nos queijos (LNP/A e LP/A) promoveram uma barreira contra a perda de umidade, o que justifica a diferença de peso entre os diferentes tipos de queijos (TABELA 1).

**TABELA 1 – PARÂMETROS FÍSICOS DE PESO, ALTURA E DIÂMETRO DOS QUEIJOS APÓS 60 DIAS DE MATURAÇÃO.**

Queijos <sup>1</sup>	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)
LNP/C	398,0±8,4 <sup>bc</sup>	4,6±0,1 <sup>a</sup>	9,8±0,1 <sup>a</sup>
LNP/A	433,0±25,9 <sup>a</sup>	4,6±0,1 <sup>a</sup>	9,8±0,1 <sup>a</sup>
LP/C	390,0±15,8 <sup>c</sup>	4,5±0,2 <sup>a</sup>	9,9±0,1 <sup>a</sup>
LP/A	416,0±11,4 <sup>ab</sup>	4,6±0,1 <sup>a</sup>	9,8±0,1 <sup>a</sup>

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística entre os queijos (Teste de Fisher,  $p < 0,05$ ). <sup>1</sup> LNP/C, queijo de leite cru, controle. LNP/A, queijo de leite cru, com alecrim. LP/C, queijo de leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo de leite pasteurizado, com alecrim. n=6.

Os queijos produzidos com leite não pasteurizado apresentaram pequenas olhaduras, enquanto os queijos obtidos de leite pasteurizado apresentaram textura mais fechada (dados não apresentados). A presença de bacilos heterofermentativos selvagens no leite cru, como *Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus rhamnosus*, *Lactobacillus paracasei* e *Lactobacillus casei*, pode possibilitar a fermentação do citrato com formação de ácido fórmico, ácido acético, dióxido de carbono (responsável pelas olhaduras) e diacetil (BEUVIER; BUCHIN, 2004).

### 3.2. AVALIAÇÃO DE COR

Na TABELA 2, o parâmetro  $L^*$ , que representa a cor branca (100), apresentou redução significativa ao longo do período de maturação (60 dias) para os queijos dos tratamentos LNP/C, LNP/A e LP/C. Entretanto, o tratamento com leite pasteurizado e recobrimento com alecrim (LP/A), após os 20 dias de maturação, permaneceu estável, indicando que o recobrimento com gordura suína e alecrim auxiliou na retenção da umidade ( $L_{ext} \times Umidade$ ,  $r = 0,95$ ,  $p < 0,001$ ), fazendo com que o queijo não formasse casca e que não mudasse a coloração de branco para amarelo.

No parâmetro  $a^*$ , que representa as cores vermelha (+) a verde (-), houve aumento dos valores até o último dia de maturação. Os queijos provenientes de leite cru apresentaram maiores valores do que os obtidos de leite pasteurizado, possivelmente pela oxidação de carotenoides presentes no leite cru, promovida pela pasteurização, o que diminui a cor vermelha. O alecrim promoveu uma diminuição da cor vermelha quando comparado com as amostras controle e esse efeito foi mais acentuado, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ), nos queijos de leite pasteurizado, mostrando que o alecrim pode ter transferido ao queijo pigmentação esverdeada. No parâmetro  $b^*$ , os valores aumentaram nos vinte dias de maturação, indicando um aumento da cor amarela, permanecendo estáveis até o final da maturação. Em função disso, o índice brancura diminuiu nos primeiros 20 dias ( $b_{externo} \times WI_{externo}$ ,  $r = -0,99$ ,  $p < 0,001$ ). O tratamento com alecrim referente ao leite pasteurizado apresentou a menor diminuição do WI, de 13%, contra 33%, em média, para LNP/A e para os queijos na ausência do alecrim.

A diferença de cor entre os queijos em presença e ausência de alecrim aumentaram, com o passar da maturação, para o queijo proveniente de leite pasteurizado, o que demonstra uma possível passagem de pigmentos do alecrim para o queijo e também uma grande diferença em relação à proteção contra desidratação, dados condizentes com os valores  $L^*$  e WI ( $L_{externo} \times WI_{externo}$ ,  $r = 0,96$ ,  $p < 0,001$ ). Fresno e Álvarez (2012) descreveram ligeiro aumento dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  e diminuição de  $L^*$  durante a maturação do queijo Majorero (queijo fabricado com leite de cabras Majoreras, comercializado fresco - 8 a 20 dias de maturação -),

com massa semidura - maturado por 60 dias - ou com massa dura - 90 dias de maturação).

**TABELA 2 – EFEITO DA PRESENÇA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NOS PARÂMETROS DE COR EXTERNA DO QUEIJO DURANTE A MATURAÇÃO**

Queijos <sup>1</sup>		Tempo de maturação (dias)				p
		1	20	40	60	
L*	LNP/C	89,99±0,64 <sup>aA</sup>	79,54±0,87 <sup>bD</sup>	74,83±0,28 <sup>cB</sup>	72,75±2,96 <sup>cB</sup>	<0,01
	LNP/A	89,76±0,65 <sup>aA</sup>	83,85±0,36 <sup>bB</sup>	84,08±2,63 <sup>bA</sup>	72,81±1,67 <sup>cB</sup>	<0,01
	LP/C	90,24±1,40 <sup>aA</sup>	81,19±0,30 <sup>bC</sup>	77,00±1,35 <sup>cB</sup>	74,94±1,58 <sup>cB</sup>	<0,01
	LP/A	89,33±0,09 <sup>aA</sup>	85,91±0,31 <sup>bA</sup>	85,18±0,51 <sup>bcA</sup>	84,29±1,11 <sup>cA</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>0,61</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
a*	LNP/C	2,48±0,17 <sup>bAB</sup>	7,01±0,83 <sup>aA</sup>	7,33±0,33 <sup>aA</sup>	7,69±0,48 <sup>aA</sup>	<0,01
	LNP/A	2,64±0,16 <sup>cA</sup>	4,81±0,29 <sup>bB</sup>	4,85±0,69 <sup>bB</sup>	7,27±0,88 <sup>aAB</sup>	<0,01
	LP/C	2,07±0,29 <sup>cC</sup>	5,49±0,21 <sup>bB</sup>	6,83±0,50 <sup>aA</sup>	6,43±0,74 <sup>aB</sup>	<0,01
	LP/A	2,19±0,04 <sup>cBC</sup>	3,32±0,21 <sup>bC</sup>	3,97±0,10 <sup>aC</sup>	4,00±0,43 <sup>aC</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>0,02</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
b*	LNP/C	16,42±0,42 <sup>cA</sup>	37,16±1,15 <sup>abA</sup>	38,72±2,16 <sup>aA</sup>	34,92±1,48 <sup>bA</sup>	<0,01
	LNP/A	16,83±0,66 <sup>cA</sup>	27,99±1,03 <sup>bB</sup>	26,97±2,45 <sup>bB</sup>	37,52±3,59 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/C	17,56±2,69 <sup>bA</sup>	38,69±1,98 <sup>aA</sup>	39,39±2,80 <sup>aA</sup>	38,65±0,11 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/A	18,27±1,05 <sup>cA</sup>	25,64±0,22 <sup>bB</sup>	28,65±0,89 <sup>aB</sup>	26,97±2,35 <sup>abB</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>0,48</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
WI	LNP/C	80,61±0,71 <sup>aA</sup>	56,99±0,58 <sup>bC</sup>	53,23±1,78 <sup>cB</sup>	54,99±1,84 <sup>bcB</sup>	<0,01
	LNP/A	80,12±0,91 <sup>aA</sup>	67,33±1,04 <sup>bB</sup>	68,29±3,45 <sup>bA</sup>	53,08±3,79 <sup>cB</sup>	<0,01
	LP/C	79,80±3,04 <sup>aA</sup>	56,62±1,80 <sup>bC</sup>	53,87±2,94 <sup>bB</sup>	53,48±0,97 <sup>bB</sup>	<0,01
	LP/A	78,72±0,86 <sup>aA</sup>	70,56±0,26 <sup>bA</sup>	67,50±0,98 <sup>cA</sup>	68,52±2,26 <sup>bcA</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>0,59</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
ΔE	LNP	0,49	10,37	15,15	2,64	
	LP	1,16	14,05	13,80	15,16	

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os dias de maturação (Teste de Fisher, p<0,05). <sup>ABC</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os queijos (Teste de Fisher, p<0,05). <sup>1</sup> LNP/C, queijo de leite cru, controle. LNP/A, queijo de leite cru, com alecrim. LP/C, queijo de leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo de leite pasteurizado, com alecrim. LNP, diferença de cor entre os queijos de leite cru com e sem alecrim. LP, diferença de cor entre os queijos de leite pasteurizado com e sem alecrim. n=6.

Os mesmos efeitos nos parâmetros de cor na superfície foram observados no interior do queijo (TABELA 3), porém com menor intensidade, o que pode ser confirmado com os valores de ΔE que ficaram entre 0,11 e 1,58 enquanto que na cor superficial os valores foram de 0,49 a 15,16. Os valores de WI tiveram pouca variação, em média 13,6, para todos os queijos. Tanto interna quanto externamente tem sido sugerido que a luminosidade (L\*) diminui com a maturação (ÁLVAREZ *et al.*, 2007).

**TABELA 3 – EFEITO DA PRESENÇA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NOS PARÂMETROS DE COR INTERNA DO QUEIJO DURANTE A MATURAÇÃO.**

		Tempo de maturação (dias)				p
Queijos <sup>1</sup>		1	20	40	60	
L*	LNP/C	90,76±0,05 <sup>aC</sup>	85,93±1,46 <sup>bA</sup>	84,60±0,84 <sup>bcA</sup>	82,95±1,51 <sup>cC</sup>	<0,01
	LNP/A	90,85±0,20 <sup>aC</sup>	85,45±1,39 <sup>bA</sup>	85,64±1,24 <sup>bcA</sup>	83,74±0,68 <sup>cBC</sup>	<0,01
	LP/C	91,16±0,13 <sup>aB</sup>	87,19±0,24 <sup>bA</sup>	86,07±0,44 <sup>cA</sup>	84,74±0,42 <sup>dAB</sup>	<0,01
	LP/A	91,41±0,05 <sup>aA</sup>	87,18±0,18 <sup>bA</sup>	85,66±0,23 <sup>cA</sup>	85,72±0,14 <sup>cA</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>0,16</b>	<b>0,21</b>	<b>0,02</b>	
a*	LNP/C	2,71±0,06 <sup>bA</sup>	3,80±0,23 <sup>aA</sup>	4,16±0,23 <sup>aA</sup>	4,20±0,06 <sup>aB</sup>	<0,01
	LNP/A	2,66±0,05 <sup>cA</sup>	3,88±0,09 <sup>bA</sup>	3,95±0,12 <sup>bA</sup>	4,31±0,03 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/C	1,92±0,06 <sup>cB</sup>	3,14±0,12 <sup>bB</sup>	3,19±0,04 <sup>bB</sup>	3,49±0,04 <sup>aC</sup>	<0,01
	LP/A	1,91±0,05 <sup>cB</sup>	3,17±0,10 <sup>abB</sup>	3,10±0,10 <sup>bB</sup>	3,31±0,08 <sup>aD</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
b*	LNP/C	18,30±0,48 <sup>cA</sup>	22,65±0,88 <sup>bA</sup>	24,41±1,01 <sup>abA</sup>	26,18±1,34 <sup>aA</sup>	<0,01
	LNP/A	18,35±0,39 <sup>cA</sup>	22,98±0,97 <sup>bA</sup>	24,74±1,08 <sup>aA</sup>	25,87±0,19 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/C	16,98±0,36 <sup>cAB</sup>	23,92±0,08 <sup>bA</sup>	24,39±0,21 <sup>bA</sup>	27,17±0,53 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/A	16,88±0,50 <sup>dB</sup>	23,81±0,34 <sup>cA</sup>	24,80±0,38 <sup>bA</sup>	25,95±0,13 <sup>aA</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>0,13</b>	<b>0,87</b>	<b>0,18</b>	
WI	LNP/C	79,32±0,40 <sup>aB</sup>	73,05±1,21 <sup>bA</sup>	70,83±1,32 <sup>bcA</sup>	68,47±1,92 <sup>cA</sup>	<0,01
	LNP/A	79,32±0,27 <sup>aB</sup>	72,51±1,18 <sup>bA</sup>	71,11±1,34 <sup>bA</sup>	69,14±0,50 <sup>cA</sup>	<0,01
	LP/C	80,76±0,28 <sup>aA</sup>	72,69±0,16 <sup>bA</sup>	71,73±0,27 <sup>cA</sup>	68,64±0,47 <sup>dA</sup>	<0,01
	LP/A	80,96±0,46 <sup>aA</sup>	72,77±0,33 <sup>bA</sup>	71,18±0,29 <sup>cA</sup>	70,20±0,07 <sup>dA</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>0,89</b>	<b>0,72</b>	<b>0,23</b>	
ΔE	LNP	0,11	0,59	1,11	0,85	
	LP	0,28	0,11	0,59	1,58	

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os dias de maturação (Teste de Fisher, p<0,05). <sup>ABC</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os queijos (Teste de Fisher, p<0,05). <sup>1</sup> LNP/C, queijo de leite cru, controle. LNP/A, queijo de leite cru, com alecrim. LP/C, queijo de leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo de leite pasteurizado, com alecrim. LNP, diferença de cor entre os queijos de leite cru com e sem alecrim. LP, diferença de cor entre os queijos de leite pasteurizado com e sem alecrim. n=6.

### 3.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

O teor de umidade dos queijos diminuiu ao longo do processo de maturação (TABELA 4). A maturação ocorreu em câmaras com controle de umidade (85%-90% UR), porém é possível que o pequeno tamanho do queijo associado ao sistema de ventilação da refrigeração tenha auxiliado na redução da umidade dos queijos. Cichoscki *et al.*(2002) avaliaram as características físico-químicas do queijo prato durante a maturação e observaram que houve uma diminuição significativa da umidade (cerca de 34%) de 47,01% inicial para 30,85% após 60 dias.

A concentração de ácido láctico nos queijos aumentou ao longo da maturação indicando que a redução da umidade não afetou a atividade das

bactérias lácticas (*Acidez x Umidade*,  $r = 0,76$ ,  $p < 0,001$ ), uma vez que o aumento de acidez do vigésimo para o sexagésimo dia foi significativo ( $p < 0,05$ ), cerca de 2,5 vezes. Esse efeito foi mais acentuado em queijos provenientes de leite não pasteurizado e principalmente no produto adicionado de alecrim, possivelmente pela presença de bactérias autóctones que intensificaram a produção de ácido láctico. Estudos demonstram a diminuição do pH com a adição de ervas (TARACKI; COSKUN; TUNCTURK, 2004; TARACKI; KUCUKONER, 2006). As ervas aumentam a acidez de queijos condimentados, como o queijo turco denominado Otlu, sugerindo que as mesmas podem estimular o crescimento de bactérias ácido-lácticas presentes no leite cru (COSKUN; TUNCTURK, 2000) e na cultura *starter*. Taracki *et al.* (2011) observaram uma contribuição positiva na maturação dos queijos adicionados de *Allium* sp. na proporção de 1,5%, com aumento na acidez, cinzas e ácidos graxos livres.

A prensagem que o queijo recebe durante a fabricação favorece a eliminação da lactose no soro, diminuindo dessa forma o processo de acidificação (FRESNO; ÁLVAREZ, 2012). No presente trabalho, o queijo foi prensado durante 90 minutos com peso equivalente ao da massa, o que favoreceu a intensa liberação do soro, fazendo com que sua acidez fosse menor do que em queijos macios e frescos. Além disso, em queijos de massa lavada (semicozida), o teor de lactose residual é menor, o que resulta em menor teor de ácido láctico proveniente da fermentação da lactose (MCSWEENEY; FOX, 2004). Como esperado, os teores totais de gordura, cinzas e proteínas permaneceram estáveis ao longo do processo de maturação.

**TABELA 4 – EFEITO DA PRESENÇA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS QUEIJOS DURANTE A MATURAÇÃO.**

		Tempo de maturação (dias)				p
Queijos <sup>1</sup>		1	20	40	60	
Umidade (%)	LNP/C	41,07±0,99 <sup>aBC</sup>	36,80±0,54 <sup>bC</sup>	33,60±0,33 <sup>cC</sup>	28,39±1,02 <sup>dB</sup>	<0,01
	LNP/A	40,10±1,13 <sup>aC</sup>	38,18±0,89 <sup>bB</sup>	36,79±1,10 <sup>cB</sup>	32,35±0,50 <sup>dB</sup>	<0,01
	LP/C	43,82±1,54 <sup>aA</sup>	37,12±0,27 <sup>bC</sup>	33,70±1,05 <sup>cC</sup>	31,02±1,11 <sup>dC</sup>	<0,01
	LP/A	42,58±1,39 <sup>aAB</sup>	40,48±0,88 <sup>bA</sup>	38,84±0,24 <sup>cA</sup>	37,19±0,56 <sup>dA</sup>	<0,01
	<b>p</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Gordura (% MS*)	LNP/C	51,07±0,38 <sup>aC</sup>	50,00±0,35 <sup>bB</sup>	51,77±0,82 <sup>aA</sup>	51,95±1,27 <sup>aAB</sup>	<0,01
	LNP/A	50,25±0,37 <sup>bcD</sup>	49,82±0,44 <sup>cB</sup>	51,62±1,30 <sup>aA</sup>	51,15±0,96 <sup>abB</sup>	0,02
	LP/C	54,65±0,49 <sup>aA</sup>	49,46±0,36 <sup>bB</sup>	50,53±1,07 <sup>bA</sup>	50,59±1,80 <sup>bB</sup>	<0,01
	LP/A	53,47±0,48 <sup>aB</sup>	51,41±1,38 <sup>bA</sup>	51,23±0,70 <sup>bA</sup>	53,66±1,55 <sup>aA</sup>	<0,01
	<b>p</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,24</b>	<b>0,02</b>	
Cinzas (% MS)	LNP/C	6,16±0,06 <sup>cAB</sup>	7,16±0,41 <sup>aAB</sup>	7,12±0,06 <sup>abA</sup>	6,87±0,19 <sup>bA</sup>	<0,01
	LNP/A	6,00±0,19 <sup>bB</sup>	6,84±0,60 <sup>aB</sup>	6,93±0,11 <sup>aA</sup>	6,59±0,33 <sup>aB</sup>	<0,01
	LP/C	6,44±0,42 <sup>cA</sup>	7,35±0,17 <sup>aA</sup>	7,00±0,34 <sup>bA</sup>	6,90±0,08 <sup>bA</sup>	<0,01
	LP/A	6,31±0,25 <sup>cAB</sup>	7,52±0,06 <sup>aA</sup>	6,90±0,04 <sup>bA</sup>	6,97±0,25 <sup>bA</sup>	<0,01
	<b>p</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>0,20</b>	<b>0,05</b>	
Proteína (% MS)	LNP/C	40,01±0,51 <sup>bB</sup>	38,85±0,73 <sup>cB</sup>	39,28±0,84 <sup>bcBC</sup>	42,06±0,37 <sup>aA</sup>	<0,01
	LNP/A	40,32±0,99 <sup>bAB</sup>	38,78±0,28 <sup>cB</sup>	40,95±1,25 <sup>bA</sup>	42,18±0,79 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/C	41,21±0,37 <sup>aA</sup>	40,23±0,26 <sup>bA</sup>	38,68±0,28 <sup>cC</sup>	40,01±0,39 <sup>bB</sup>	<0,01
	LP/A	40,05±0,65 <sup>bB</sup>	39,08±0,52 <sup>cB</sup>	40,36±0,78 <sup>bAB</sup>	41,80±0,65 <sup>aA</sup>	<0,01
	<b>p</b>	<b>0,04</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Acidez (% ácido láctico)	LNP/C	0,32±0,05 <sup>dA</sup>	0,41±0,03 <sup>cB</sup>	0,66±0,05 <sup>bB</sup>	0,77±0,09 <sup>aB</sup>	<0,01
	LNP/A	0,27±0,00 <sup>dB</sup>	0,45±0,02 <sup>cA</sup>	0,80±0,07 <sup>bA</sup>	0,96±0,08 <sup>aA</sup>	<0,01
	LP/C	0,29±0,04 <sup>cAB</sup>	0,41±0,02 <sup>bB</sup>	0,62±0,04 <sup>aB</sup>	0,69±0,09 <sup>aB</sup>	<0,01
	LP/A	0,27±0,00 <sup>cB</sup>	0,40±0,03 <sup>bB</sup>	0,69±0,03 <sup>aB</sup>	0,72±0,08 <sup>aB</sup>	<0,01
	<b>p</b>	<b>0,05</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	

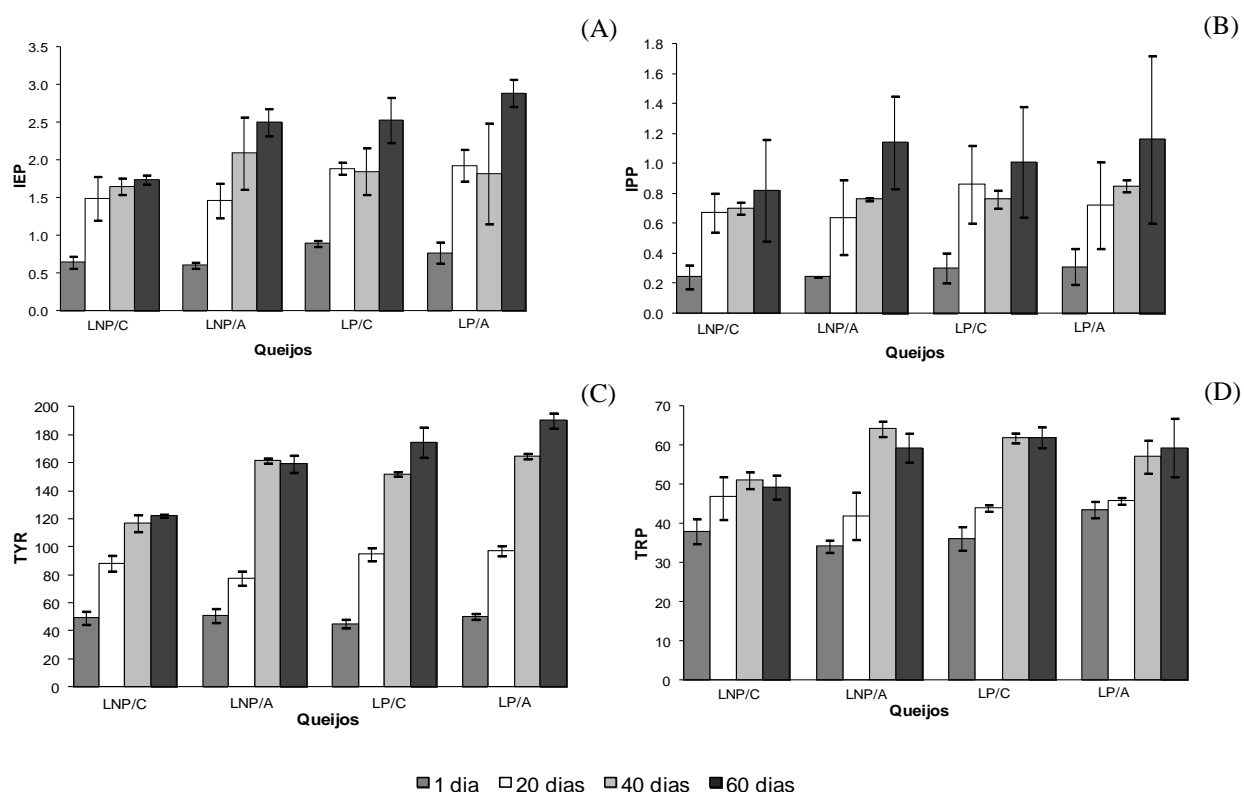
MS – matéria seca. <sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os dias de maturação (Teste de Fisher, p < 0,05). <sup>ABC</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os queijos (Teste de Fisher, p < 0,05). <sup>1</sup> LNP/C, queijo de leite cru, controle, LNP/A, queijo de leite cru, com alecrim, LP/C, queijo de leite pasteurizado, controle, LP/A, queijo de leite pasteurizado, com alecrim. n=6.

### 3.4. PROTEÓLISE

Observa-se que os valores de proteólise aumentaram com o passar do tempo da maturação para todos os tratamentos, principalmente em queijo condimentado com alecrim (0,64% a 1,74% para LNP/C; 0,60% a 2,50% para LNP/A; 0,89% a 2,53% para LP/C e 0,77% a 2,89% para LP/A) (FIGURA 1). Essa tendência pode ser observada para o índice de profundidade da proteólise (0,24% a 0,82% para LNP/C; 0,24% a 1,14% para LNP/A; 0,30% a 1,01% para LP/C e 0,31% a 1,16% para LP/A), tirosina (49,2 a 122,23 mg.100 g<sup>-1</sup> para LNP/C; 50,86 a 159,23

mg.100 g<sup>-1</sup> para LNP/A; 45,12 a 174,69 mg.100 g<sup>-1</sup> para LP/C e 50,27 a 190,14 mg.100 g<sup>-1</sup> para LP/A). e triptofano (38,03 a 49,34 mg.100 g<sup>-1</sup> para LNP/C; 34,19 a 54,91 mg.100 g<sup>-1</sup> para LNP/A; 36,18 a 62,05 mg.100 g<sup>-1</sup> para LP/C e 43,57 a 59,43 mg.100 g<sup>-1</sup> para LP/A).

No presente estudo, o índice de profundidade da proteólise aumentou de 0,31% para 1,16% e de 0,24% para 1,14% nos queijos adicionados de alecrim obtidos de leite pasteurizado e não pasteurizado, respectivamente, valores esses que foram maiores do que os encontrados para as amostras controle LP/C e LNP/C.



**FIGURA 1** – EVOLUÇÃO NO ÍNDICE DE EXTENSÃO DA PROTEÓLISE (IEP) (A), ÍNDICE DE PROFUNDIDADE DA PROTEÓLISE (IPP) (B), TIROSINA (TYR) (C) E TRIPTOFANO (TRP) (D) DURANTE A MATURAÇÃO DOS QUEIJOS.

A extensão da proteólise é um fator indicativo da proteólise primária que ocorre principalmente pela ação proteolítica do coalho sobre a  $\alpha_{s1}$ -caseína e, em menor escala, sobre a  $\beta$ -caseína, dando origem a peptídeos de alta e média massa molar (FOX, 1989). A formação de pequenos peptídeos, aminoácidos livres e aminas ocorre pela ação de enzimas microbianas que agem sobre os peptídeos

gerados pela renina, a qual age sobre a  $\alpha$ -caseína (CALVO *et al.*, 2007). A profundidade da proteólise (nitrogênio não proteico) abrange as substâncias nitrogenadas de baixa massa molar acumuladas durante o processo que não precipitam na presença de ácido tricloroacético a 12% e é expresso como porcentagem do nitrogênio total (FOX, 1989). Esse índice fornece informações sobre a atividade proteolítica do coalho e da cultura *starter*, permitindo a verificação do ponto ideal de venda do produto. Não há perda da atividade da quimosina durante processamento de queijos de massa semi-cozida como Gouda, pois a temperatura chega a aproximadamente 37°C (SOUSA; ARDÖ; MCSWEENEY, 2001), que não é suficiente para desnaturá-la.

### 3.5. ATRIBUTOS DE TEXTURA

Ocorreram alterações significativas na textura dos queijos para todos os parâmetros analisados (TABELA 5). Segundo Szczesniak (2002), dureza consiste na força necessária para promover uma deformação. Esse parâmetro aumentou significativamente durante a maturação dos queijos provenientes de leite não pasteurizado. As mudanças na característica de textura nos queijos durante a maturação são resultado da harmonia entre a dureza causada pela desidratação dos queijos (DELGADO *et al.*, 2011) e a maciez devido à proteólise (CALVO *et al.*, 2007). A menor dureza no queijo de leite pasteurizado adicionado de gordura suína e alecrim indica uma maior proteólise, além da menor perda de umidade (TABELA 5).

Em relação ao parâmetro adesividade, definido como o trabalho necessário para superar a força de atração entre o queijo e a superfície do *probe* utilizado no teste (TUNICK, 2000), houve um aumento (em módulo) mais acentuado para os queijos maturados com alecrim do que para os queijos controles.

A coesividade definida como uma medida da força das ligações entre as proteínas (TUNICK, 2000) e a elasticidade definida como a medida da distância recuperada pelo queijo após uma deformação no período de tempo até que ocorra a segunda deformação (BERTOLINO *et al.*, 2011) não variaram de forma significativa



durante o processo de maturação, mas observa-se que as mesmas indicaram diferenças entre os queijos obtidos de leite pasteurizado e cru.

Logo após a fabricação, o queijo foi definido como firme, com textura “borrachenta” devido à formação de interações hidrofóbicas da  $\alpha_{s1}$ -caseína com outras caseínas (CREAMER; OLSON, 1982). Quando a  $\alpha_{s1}$ -caseína é hidrolisada pelo coalho residual formando  $\alpha_{s1}$ I-caseína, ocorre o enfraquecimento da rede proteica que provoca o amaciamento do queijo (FOX, 1989). Neste trabalho, a dureza gerada pela perda de água dificultou a percepção da diminuição da firmeza provocada pela proteólise.

Os parâmetros de gomosidade e mastigabilidade (força e energia, respectivamente, requeridas para mastigar um queijo até sua homogeneidade para engolir) (BERTOLINO *et al.*, 2011) apresentaram um aumento com o decorrer da maturação somente para os queijos obtidos de leite cru, mostrando a mesma tendência observada para a dureza. Nesses queijos, a maciez promovida pela proteólise não superou a dureza provocada pela desidratação no decorrer da maturação. Essa perda de umidade foi menos acentuada nos queijos cobertos com alecrim e gordura suína, pois esses serviram como barreira à passagem de água e consequente desidratação. Como no leite cru não há perda de cálcio solúvel como ocorre com o leite pasteurizado, a adição de cloreto de cálcio durante o processo acabou permitindo que o queijo obtido com leite cru ficasse com uma textura ainda mais firme/duro que o esperado.

A resiliência demonstra a capacidade de o queijo voltar a sua posição normal após uma primeira compressão (CHEVANAN *et al.*, 2006). Houve uma ligeira modificação para todos os queijos estudados, sendo os maiores valores obtidos para o queijo proveniente de leite cru. Isso demonstra que quanto mais dura for a amostra, menos ela se deforma irreversivelmente.

Bertolino *et al.* (2011) observaram aumento da dureza, gomosidade e mastigabilidade durante a maturação do queijo Castelmagno, um queijo Italiano de massa dura, elaborado com leite bovino não pasteurizado e maturado por, no mínimo, 60 dias. Os autores encontraram pouca alteração na elasticidade enquanto coesividade e resiliência mostraram uma diminuição com o decorrer do processo.

**TABELA 5 – EFEITO DA ADIÇÃO DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM E DA PASTEURIZAÇÃO DO LEITE NO PERFIL DE TEXTURA DOS QUEIJOS DURANTE A MATURAÇÃO.**

		Tempo de maturação (dias)				p
Queijo		1	20	40	60	
Dureza(g)	LNP/C	1618,76±96,54 <sup>BA</sup>	1628,65±253,38 <sup>BA</sup>	1870,00±263,84 <sup>BA</sup>	3716,99±545,35 <sup>AA</sup>	<0,01
	LNP/A	1641,02±165,62 <sup>AA</sup>	1296,38±208,04 <sup>BB</sup>	1118,59±379,27 <sup>BB</sup>	1726,53±462,97 <sup>AB</sup>	<0,01
	LP/C	1555,74±212,88 <sup>AA</sup>	1213,51±237,34 <sup>BB</sup>	1220,32±158,04 <sup>BB</sup>	1365,21±376,16 <sup>abB</sup>	0,02
	LP/A	1472,21±166,49 <sup>AA</sup>	699,56±101,16 <sup>CC</sup>	568,96±104,28 <sup>DC</sup>	854,72±174,04 <sup>BC</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>0,12</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Adesividade (g.s)	LNP/C	-1,56±0,92 <sup>AA</sup>	-3,69±1,62 <sup>BA</sup>	-2,15±0,82 <sup>AA</sup>	-4,30±1,00 <sup>BA</sup>	<0,01
	LNP/A	-2,95±1,61 <sup>AA</sup>	-13,79±5,25 <sup>BB</sup>	-5,75±3,79 <sup>AB</sup>	-17,69±3,40 <sup>CB</sup>	<0,01
	LP/C	-2,47±1,12 <sup>AA</sup>	-4,95±3,70 <sup>AA</sup>	-2,25±0,83 <sup>AA</sup>	-2,95±1,85 <sup>AA</sup>	0,08
	LP/A	-4,73±2,06 <sup>AB</sup>	-10,71±3,40 <sup>BB</sup>	-9,54±2,92 <sup>ABC</sup>	-27,52±8,18 <sup>CC</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Elasticidade*	LNP/C	0,86±0,01 <sup>AA</sup>	0,86±0,01 <sup>AA</sup>	0,85±0,02 <sup>AA</sup>	0,84±0,03 <sup>BA</sup>	<0,01
	LNP/A	0,85±0,01 <sup>abB</sup>	0,85±0,03 <sup>abA</sup>	0,86±0,01 <sup>AA</sup>	0,84±0,02 <sup>BA</sup>	0,03
	LP/C	0,83±0,02 <sup>AC</sup>	0,83±0,01 <sup>AB</sup>	0,82±0,02 <sup>AB</sup>	0,81±0,01 <sup>BB</sup>	<0,01
	LP/A	0,83±0,02 <sup>AC</sup>	0,83±0,01 <sup>AB</sup>	0,80±0,02 <sup>BC</sup>	0,78±0,02 <sup>CC</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Coesividade*	LNP/C	0,80±0,01 <sup>AA</sup>	0,80±0,02 <sup>AB</sup>	0,81±0,03 <sup>AA</sup>	0,81±0,01 <sup>AA</sup>	0,44
	LNP/A	0,80±0,01 <sup>BA</sup>	0,81±0,01 <sup>AA</sup>	0,82±0,02 <sup>AA</sup>	0,81±0,02 <sup>AA</sup>	<0,01
	LP/C	0,78±0,01 <sup>AB</sup>	0,77±0,01 <sup>AC</sup>	0,77±0,01 <sup>AB</sup>	0,77±0,02 <sup>AB</sup>	0,23
	LP/A	0,77±0,01 <sup>BCB</sup>	0,79±0,01 <sup>AB</sup>	0,78±0,01 <sup>abB</sup>	0,76±0,02 <sup>CB</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Gomosidade*	LNP/C	1300,58±69,67 <sup>BA</sup>	1294,36±193,26 <sup>BA</sup>	1509,81±213,34 <sup>BA</sup>	2994,93±397,57 <sup>AA</sup>	<0,01
	LNP/A	1312,48±126,54 <sup>AA</sup>	1051,56±167,99 <sup>BB</sup>	1009,77±296,30 <sup>BB</sup>	1396,52±339,61 <sup>AB</sup>	<0,01
	LP/C	1219,46±143,02 <sup>AB</sup>	932,22±186,21 <sup>BB</sup>	938,15±126,59 <sup>BB</sup>	1053,01±275,13 <sup>abC</sup>	<0,01
	LP/A	1137,77±123,86 <sup>AB</sup>	551,98±81,32 <sup>CC</sup>	442,12±80,03 <sup>DC</sup>	649,33±123,32 <sup>BD</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Mastigabilidade*	LNP/C	1121,98±57,70 <sup>BA</sup>	1114,95±171,22 <sup>BA</sup>	1296,87±200,93 <sup>BA</sup>	2503,56±308,42 <sup>AA</sup>	<0,01
	LNP/A	1113,80±102,52 <sup>abA</sup>	957,36±155,84 <sup>BCB</sup>	785,65±251,91 <sup>CB</sup>	1168,83±287,98 <sup>AB</sup>	<0,01
	LP/C	1015,47±123,26 <sup>AB</sup>	780,08±158,25 <sup>BC</sup>	733,28±113,63 <sup>BB</sup>	855,17±223,98 <sup>BC</sup>	<0,01
	LP/A	901,70±115,61 <sup>AC</sup>	459,12±62,06 <sup>BD</sup>	355,49±66,36 <sup>CC</sup>	504,39±92,61 <sup>BD</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Resiliência*	LNP/C	0,47±0,01 <sup>AA</sup>	0,46±0,02 <sup>AB</sup>	0,46±0,03 <sup>AA</sup>	0,45±0,03 <sup>AA</sup>	0,20
	LNP/A	0,48±0,01 <sup>AA</sup>	0,48±0,01 <sup>AA</sup>	0,48±0,01 <sup>AA</sup>	0,45±0,02 <sup>BA</sup>	<0,01
	LP/C	0,43±0,01 <sup>AB</sup>	0,41±0,01 <sup>BD</sup>	0,40±0,01 <sup>BB</sup>	0,39±0,02 <sup>CB</sup>	<0,01
	LP/A	0,43±0,01 <sup>AB</sup>	0,43±0,01 <sup>AC</sup>	0,40±0,01 <sup>BB</sup>	0,37±0,01 <sup>CB</sup>	<0,01
<b>p</b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	

\* Adimensional. <sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre dias de maturação. <sup>ABC</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os queijos. (Teste de Fisher, p < 0,05). <sup>1</sup> LNP/C, queijo de leite cru, controle. LNP/A, queijo de leite cru, com alecrim. LP/C, queijo de leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo de leite pasteurizado, com alecrim. n=12.

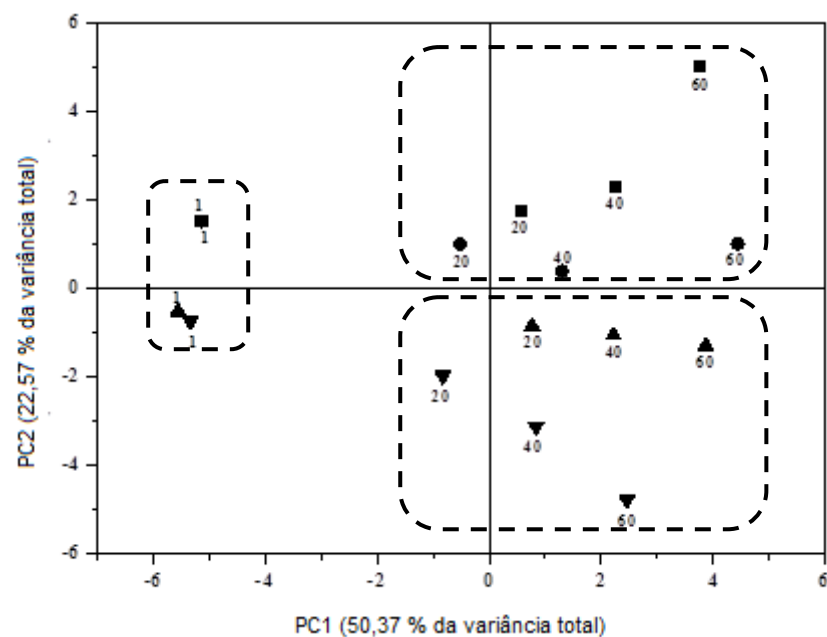
### 3.6. ANÁLISE MULTIVARIADA

#### 3.6.1. Análise de Componentes Principais

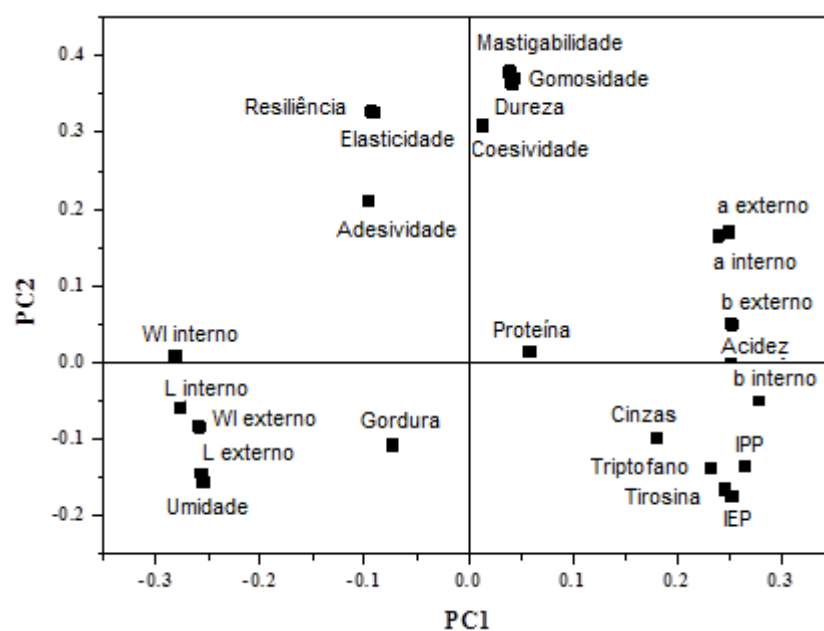
A Análise de Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar os dados físico-químicos, de textura e cor. Nos dados obtidos, a PC1 explica 50,37% da variância enquanto a PC2 explica 22,57%, totalizando 72,94%. A primeira componente foi responsável pela separação das amostras de acordo com os parâmetros  $L^*$  (externo),  $a^*$  (externo),  $b^*$  (externo), WI (externo),  $L^*$  (interior),  $a^*$  (interior),  $b^*$  (interior), WI (interior), umidade, cinzas, acidez titulável, índice de extensão de profundidade da proteólise, tirosina e triptofano. A segunda componente separou as amostras baseada nos parâmetros de textura, dureza, elasticidade, coesividade, gomosidade, mastigabilidade e resiliência.

Na FIGURA 2 são apresentadas as variáveis discretas (*scores*) (A) e contínuas (*loadings*) (B). Observa-se que no início da maturação os queijos apresentam maior umidade, luminosidade e índice de brancura uma vez que ainda não houve formação de casca e nem perda de umidade, o que ocorre com o passar da maturação. Os queijos obtidos de leite cru (valores positivos de PC1 e PC2) apresentaram maiores valores para os parâmetros de textura, mostrando-se mais firmes e os queijos obtidos de leite pasteurizado (valores positivos de PC1 e negativos de PC2) apresentaram maiores índices de proteólise, sendo dessa forma mais maturados e consequentemente mais macios.

Delgado *et al.* (2011) avaliaram por PCA as modificações no perfil de textura e nos parâmetros físico-químicos de queijo de cabra e verificaram que os atributos de textura são os mais importantes para a caracterização do produto quanto ao tempo de maturação. Fresno e Álvarez (2012) utilizaram a PCA para avaliar a relação entre os parâmetros sensoriais e o tempo de maturação do queijo Majorero. Eles verificaram que os queijos com 15 e 30 dias de maturação se diferenciam de forma acentuada dos queijos com 60 e 90 dias de maturação, considerando parâmetros sensoriais.



(A)



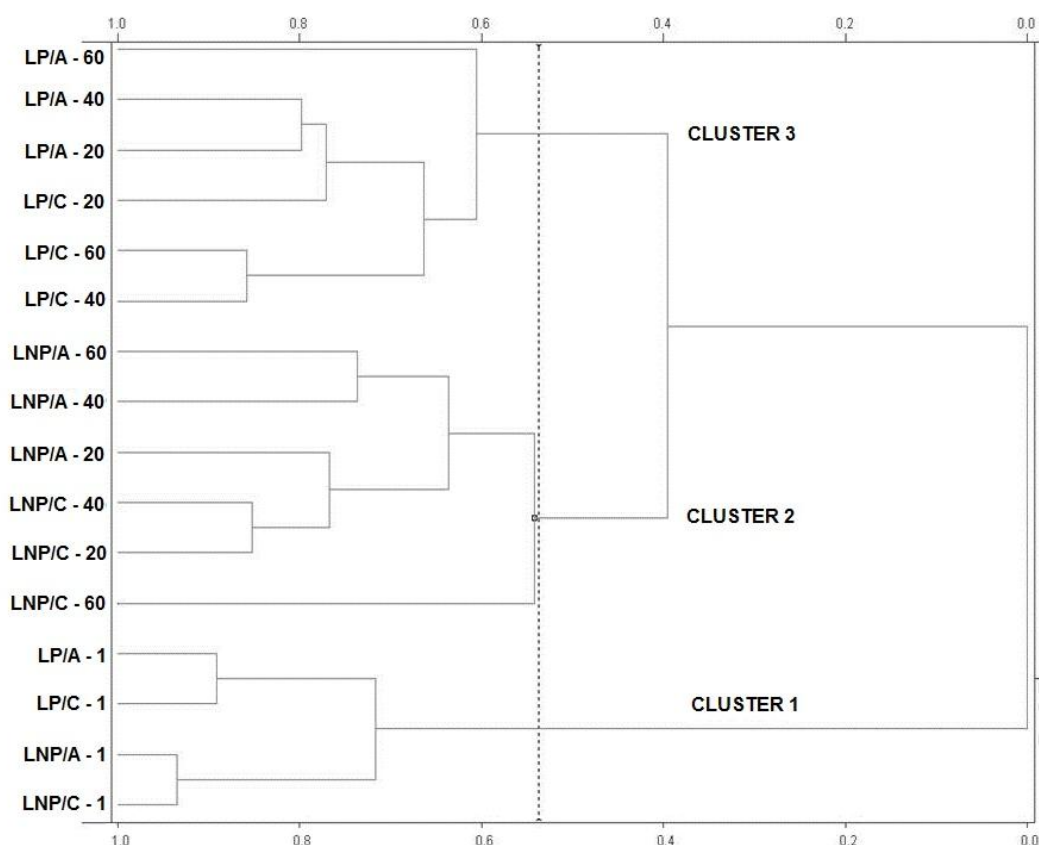
(B)

**FIGURA 2** – GRÁFICO DE SCORES (A) E LOADINGS (B) DE PC1 X PC2. LNP/C (■); LNP/A (●), LP/C (▲); LP/A (▼).

### 3.6.2. Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA)

Os resultados obtidos pelo HCA estão apresentados como dendrograma na FIGURA 3, que confirma os grupos formados no PCA. As

amostras foram agrupadas de acordo com a sua similaridade, a um grau de 54%, indicando a presença de três grupos.



**FIGURA 3 - DENDROGRAMA OBTIDO DA ANÁLISE HIERÁRQUICA DE AGRUPAMENTOS**

Os queijos presentes no *cluster 1* contêm amostras com altos valores de  $L^*$  (interior), WI (externo),  $L^*$  (interior), WI (interior), umidade, elasticidade e resiliência e menores valores para  $a^*$  (externo),  $b^*$  (externo),  $a^*$  (interno),  $b^*$  (interno), cinzas, acidez titulável, índice de extensão e profundidade de proteólise, tirosina e triptofano. Esse *cluster* se caracteriza pela presença dos queijos no início da maturação, tanto obtidos com leite pasteurizado quanto cru. O alecrim e a gordura suína foram adicionados aos queijos apenas no 15º dia de maturação. Até esse período, só existiam amostras controle, queijos com alta umidade, luminosidade e índice de brancura, pois não houve tempo suficiente para formação da casca, o que ocasiona um amarelecimento do queijo e diminuição da cor branca (WI).

O *cluster* 2 apresenta amostras com altos valores de  $a^*$  (externo),  $b^*$  (externo),  $a^*$  (interno), acidez titulável, elasticidade, coesividade, gomosidade, mastigabilidade e resiliência e menores valores para  $L^*$  (externo), WI (externo),  $L^*$  (interno), WI (interno) e umidade. Esse *cluster* foi formado por queijos processados com leite cru nos diferentes dias de maturação. Queijos obtidos de leite cru tendem a ser mais firmes, pois o tratamento térmico diminui os teores de cálcio solúvel responsável pela formação da massa. Mastigabilidade (*mastigabilidade x umidade*,  $r = 1,00$ ,  $p < 0,001$ ) e gomosidade (*gomosidade x umidade*,  $r = 1,00$ ,  $p < 0,001$ ) são parâmetros altamente correlacionados com a dureza e tendem a ser maiores quanto mais duro o queijo. Baixos índices de brancura, umidade e luminosidade são características de queijos maturados.

O *cluster* 3 foi formado por queijos produzidos com leite pasteurizado em diferentes dias de maturação e apresentou maiores valores de  $b^*$  (interno), cinzas e parâmetros de proteólise como índice de extensão (1,82% para queijos LP contra 1,52% para queijos LNP) e profundidade da proteólise (0,75% para queijos LP contra 0,66% para queijos LNP), teores de tirosina (121,09 mg/100g para queijos LP e 102,73 mg/100g para queijos LNP) e triptofano (51,25 mg/100g para queijos LP e 48,12 mg/100g para queijos LNP). Os queijos obtidos de leite pasteurizado apresentaram-se com maiores índices de maturação. Micro-organismos autóctones podem ter interferido na atividade das bactérias do fermento, por isso os queijos provenientes de leite pasteurizado apresentaram maiores valores dos índices de proteólise. Além disso, a pasteurização do leite aumenta a atividade da plasmina devido a inativação de inibidores de plasmina e/ou incremento na atividade de ativadores de plasminogênio (BEUVIER; BUCHIN, 2004).

Na TABELA 6 estão apresentadas as médias e a diferença entre as mesmas para os três *clusters* formados. O *cluster* 1 se diferenciou dos outros principalmente pelos maiores teores de umidade,  $b^*$ , WI e menor teor de cinzas.

**TABELA 6 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, DE TEXTURA E COR DOS CLUSTERS.**

Parâmetros	Cluster 1 (n=4)	Cluster 2 (n=6)	Cluster 3 (n=6)	DPG <sup>1</sup>	p <sup>2</sup>	p <sup>3</sup>
L* (externo)	89,83 <sup>a</sup>	77,97 <sup>b</sup>	81,49 <sup>ab</sup>	6,25	<0,01	<0,01
a* (externo).	2,34 <sup>b</sup>	6,49 <sup>a</sup>	5,01 <sup>ab</sup>	2,01	<0,01	<0,01
b* (externo)	17,27 <sup>b</sup>	33,88 <sup>a</sup>	33,00 <sup>a</sup>	8,70	<0,001	<0,05
WI (externo)	79,81 <sup>a</sup>	58,98 <sup>b</sup>	61,76 <sup>ab</sup>	10,70	<0,001	<0,05
L* (interno)	91,05 <sup>a</sup>	84,72 <sup>c</sup>	86,09 <sup>b</sup>	2,74	0,10	<0,001
a* (interno)	2,30 <sup>b</sup>	4,05 <sup>a</sup>	3,23 <sup>ab</sup>	0,74	<0,001	<0,01
b* (interno)	17,63 <sup>b</sup>	24,47 <sup>a</sup>	25,01 <sup>a</sup>	3,40	0,57	<0,001
WI (interno)	80,09 <sup>a</sup>	70,85 <sup>b</sup>	71,20 <sup>b</sup>	4,30	0,54	<0,001
Umidade	41,89 <sup>a</sup>	34,35 <sup>b</sup>	36,39 <sup>b</sup>	4,28	0,31	<0,01
Gordura	52,28	51,05	51,15	1,42	0,20	0,38
Cinzas	6,22 <sup>b</sup>	6,92 <sup>a</sup>	7,11 <sup>a</sup>	0,42	0,47	<0,001
Proteína	40,34	40,35	40,03	1,16	0,05	0,88
Acidez titulável	0,29 <sup>b</sup>	0,68 <sup>a</sup>	0,59 <sup>ab</sup>	0,22	<0,05	<0,05
IEP	0,72 <sup>b</sup>	1,82 <sup>a</sup>	2,15 <sup>a</sup>	0,68	0,09	<0,001
IPP	0,27 <sup>b</sup>	0,79 <sup>a</sup>	0,89 <sup>a</sup>	0,30	0,23	<0,001
TYR	48,86 <sup>b</sup>	120,95 <sup>ab</sup>	145,55 <sup>a</sup>	49,98	<0,05	<0,01
TRP	37,99 <sup>b</sup>	52,17 <sup>a</sup>	55,04 <sup>a</sup>	9,90	0,21	<0,01
Dureza	1571,93	1892,86	987,04	704,05	0,14	0,07
Adesividade	-2,93	-8,18	-9,65	7,23	0,16	0,36
Elasticidade	0,84 <sup>a</sup>	0,85 <sup>a</sup>	0,81 <sup>b</sup>	0,02	0,24	<0,01
Coabilidade	0,79 <sup>b</sup>	0,81 <sup>a</sup>	0,77 <sup>c</sup>	0,02	0,12	<0,001
Gomosidade	1242,57 <sup>ab</sup>	1542,83 <sup>a</sup>	761,14 <sup>b</sup>	571,53	0,15	<0,05
Mastigabilidade	1038,24 <sup>ab</sup>	1304,54 <sup>a</sup>	614,59 <sup>b</sup>	487,39	0,19	<0,05
Resiliência	0,45 <sup>a</sup>	0,46 <sup>a</sup>	0,40 <sup>b</sup>	0,03	0,26	<0,001

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os *clusters* ( $p < 0,05$ ). DPG: desvio padrão do grupo. <sup>2</sup>  $p$  obtido pelo teste de Levene de homogeneidade de variância. <sup>3</sup>  $p$  obtido pela Análise de Variância ANOVA ou Kruskal-Wallis

Os resultados da análise multivariada mostraram que os queijos na ausência e presença de alecrim não mostraram diferenças importantes em relação aos parâmetros físico-químicos, de cor e textura, sendo possível observar diferença apenas entre os queijos obtidos de leite cru e pasteurizado.

### 3.7. ANÁLISE SENSORIAL

#### 3.7.1. Preferência

Na TABELA 7 estão apresentadas as somas das ordens e a diferença entre as mesmas, para os queijos, resultantes do teste de preferência por ordenação. O queijo obtido de leite cru recoberto com alecrim (LNP/A) foi o preferido uma vez que teve a menor soma de ordens (185) e diferiu de todos os outros queijos. Dessa forma, esse queijo foi utilizado posteriormente nos testes de aceitação e intenção de compra. Os queijos LNP/C e LP/A não diferiram significativamente ( $p < 0,05$ ), o que demonstra que o sabor proporcionado pelo leite cru foi tão agradável quanto o sabor proporcionado pela adição da gordura suína e da especiaria. O queijo LP/C foi classificado como o último na ordem de preferência.

**TABELA 7 – DIFERENÇAS ENTRE A SOMA DE ORDENS DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS.**

Queijos <sup>1</sup>	LNP/C	LNP/A	LP/C	LP/A
Soma total	246 <sup>bc</sup>	185 <sup>d</sup>	313 <sup>a</sup>	256 <sup>b</sup>
LNP/C	-	61	67	10
LNP/A		-	128	71
LP/C			-	57
LP/A				-

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os queijos (teste de Friedman,  $p < 0,05$ ). Diferença mínima significativa (DMS) = 47,  $n=100$ .

<sup>1</sup> LNP/C, queijo de leite cru, controle. LNP/A, queijo de leite cru, com alecrim. LP/C, queijo de leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo de leite pasteurizado, com alecrim.

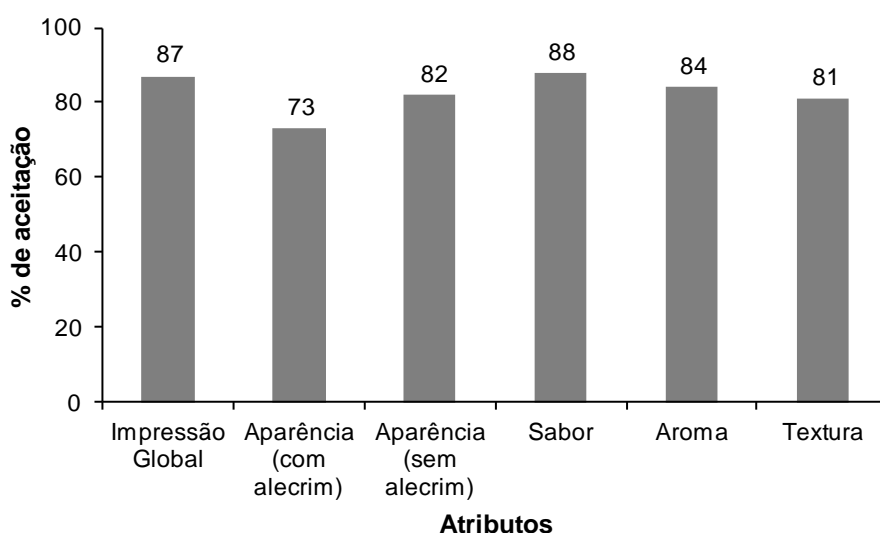
#### 3.7.2. Aceitação

No Brasil, os queijos finos apresentam-se como uma novidade que alcança somente pessoas com idade mais avançada ou com maior poder aquisitivo, que têm a oportunidade de conhecer esse tipo de produto geralmente em viagens internacionais. A cultura nacional ainda valoriza



excessivamente queijos convencionais como os queijos Prato, Minas Frescal e falta o hábito de consumo de produtos com aroma e sabor mais acentuados. A avaliação de dados estatísticos tem demonstrado uma tendência de aumento de consumo de queijos no Brasil, considerando os queijos convencionais e finos (ANUALPEC, 2012). Uma boa estratégia de *marketing* e divulgação do produto aparece como alternativa para desmistificar os queijos finos no país e incentivar o consumo para pessoas mais jovens e com menor poder aquisitivo.

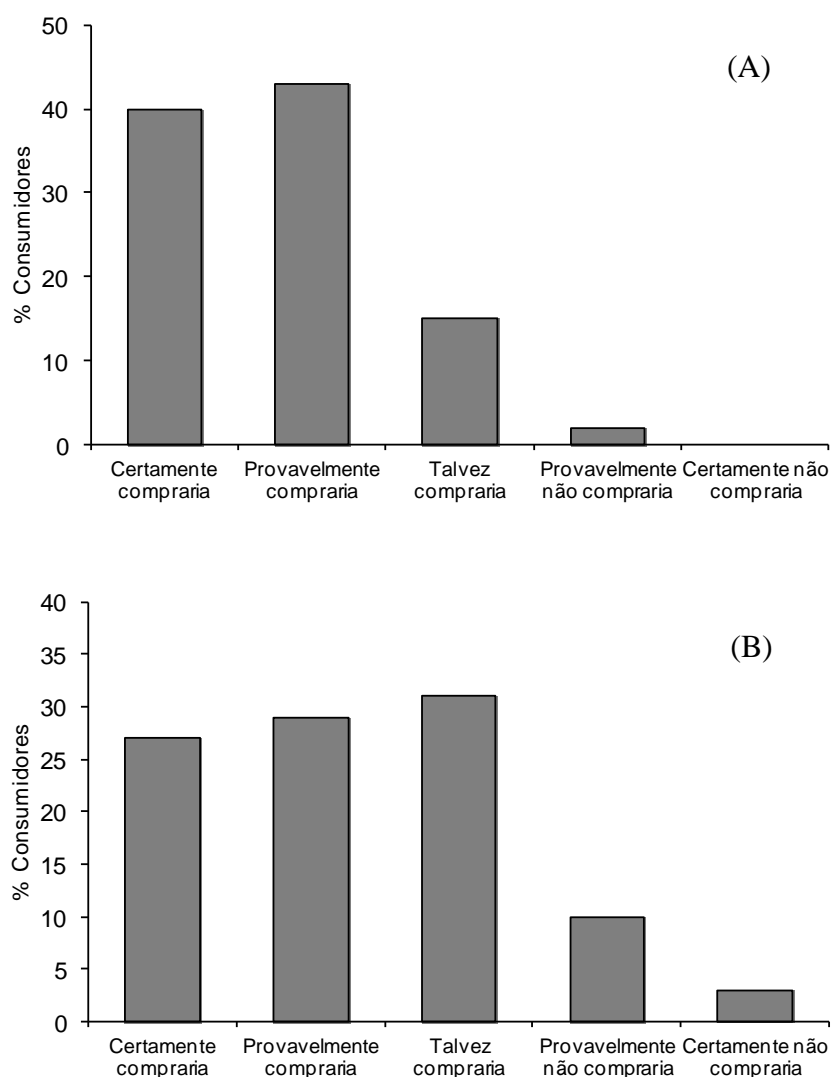
Conforme apresentado na FIGURA 4, todos os atributos, com exceção da aparência com alecrim, apresentaram índice de aceitação acima de 80%. A aparência com alecrim é um atributo que, de maneira geral, foi menos aceito, pois nos queijos nacionais adicionados de ervas ou especiarias geralmente elas se encontram incorporadas à massa, o que aparenta um produto mais suave. O queijo coberto com alecrim fica dessa forma até o momento da venda. Apenas no momento do consumo a camada de gordura suína e alecrim desidratado devem ser retirados, para que somente o aroma e sabor proporcionado pelos mesmos sejam apreciados.



**FIGURA 4** - ÍNDICE DE ACEITAÇÃO PARA O QUEIJO LNP/A (LEITE NÃO PASTEURIZADO/ALECRIM) PARA OS ATRIBUTOS IMPRESSÃO GLOBAL, APARÊNCIA (COM E SEM ALECRIM), SABOR, AROMA E TEXTURA.

### 3.7.3. Intenção de compra

Na FIGURA 5 está representada a intenção de compra dos consumidores em relação ao queijo LNP/A. Observa-se que 83% dos consumidores comprariam o produto se estivesse disponível no mercado, baseados na impressão global, que abrange atributos como sabor, odor, textura e aparência e 15% talvez comprariam. Essa atitude depende também do valor que o produto custaria no mercado, já que cerca de 70% dos consumidores apresentam menos de 30 anos e não tendem a valorizar um produto diferenciado.



**FIGURA 5 - INTENÇÃO DE COMPRA DOS CONSUMIDORES PARA O QUEIJO LNP/A (NÃO PASTEURIZADO/ALECRIM) EM RELAÇÃO AOS ATRIBUTOS IMPRESSÃO GLOBAL (A) E APARÊNCIA COM ALECRIM (B)**

Quando se considera a aparência do produto com alecrim, 58% dos consumidores responderam que comprariam o produto. O queijo recoberto com alecrim apresenta uma aparência bem diferenciada, fator não muito apreciado pelos jovens, que desconhecem esse tipo de queijo. Dos 30 consumidores acima de 30 anos, 23 (77%) certamente ou provavelmente comprariam o produto baseados na aparência com alecrim, 6 (20%) talvez comprariam e apenas 1 (3%) provavelmente não compraria. Já para os 70 consumidores abaixo dos 30 anos, 33 (47%) certamente ou provavelmente comprariam, 25 (36%) talvez comprariam, 9 (13%) provavelmente não comprariam e 3 (4%) certamente não comprariam. Esses resultados representam a tendência dos consumidores de maior idade dar mais valor a produtos diferenciados e estarem dispostos a pagar mais caro por eles.

#### **4 CONCLUSÃO**

Este trabalho fornece dados sobre a elaboração e composição física e físico-química de um novo queijo fino recoberto com alecrim que pode ser elaborado com leite pasteurizado ou cru, pois tem massa semidura e pode ser maturado por mais de 60 dias. Os queijos recobertos com a gordura e alecrim dificultaram a saída de água e proporcionaram características de cor e textura diferenciadas. Além disso, o alecrim possibilitou aos queijos um leve aroma e sabor característico da especiaria.

A análise multivariada permitiu a separação dos queijos em três agrupamentos, de acordo com tratamento térmico do leite e o período de maturação. Queijos no início da maturação se diferenciaram dos demais principalmente por apresentarem maior brilho, umidade e índice de brancura. Os queijos provenientes de leite cru apresentaram valores de mastigabilidade e gomosidade que os diferenciaram dos queijos de leite pasteurizado que tiveram maiores valores dos parâmetros de proteólise.

Pelos dados de análise sensorial, verificou-se que aqueles queijos elaborados com leite cru com adição de gordura suína e alecrim tiveram melhor

aceitação e permitiram inferir que o queijo condimentado com alecrim apresenta-se com um potencial de mercado no Brasil.

## REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ, S.; RODRÍGUEZ, V.; RUIZ, M. E.; FRESNO, M. Correlaciones de textura y color instrumental con la composición química de quesos de cabra canarios. **Archivos de Zootecnia**, v. 56, p. 663–666, 2007.

ANUALPEC. **Anuário da Pecuária Brasileira**. Informa economics FNP, South America, 2012.

AQUILANTI, L.; SANTARELLI, S.; BABINI, V.; OSIMANI, A.; CLEMENTI, F. Quality evaluation and discrimination of semi-hard and hard cheeses from the Marche region (Central Italy) using chemometric tools. **International Dairy Journal**, v. 29, p. 42–52, 2013.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 16 ed. Arlington: AOAC, 1995.

ATASOY, A. F.; TÜRKÖGLÜ, H. Lipolysis in Urfa cheese produced from raw and pasteurized goats and cow's milk with mesophilic or thermophilic cultures during ripening. **Food Chemistry**, v. 115, p. 71–78, 2009.

BARBANO, D.M.; LYNCH, J. M.; FLEMING, J. R. Direct and indirect determination of true protein content of milk by kjeldahl analysis: Collaborative study. **Journal of AOAC International**, v. 74, p. 281, 1991.

BEUVIER, E.; BUCHIN, S. Raw milk cheeses. In: FOX, P. F., MCSWEENEY, P. L. H.; COGAN, T.; GUINEE, T. (ed). **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology: General Aspects**. USA: Academic Press, 2004.

BERTOLINO, M.; DOLCI, P.; GIORDANO, M.; ROLLE, L.; ZEPPA, G. Evolution of chemico-physical characteristics during manufacture and ripening of Castelmagno PDO cheese in wintertime. **Food Chemistry**, v. 129, p.1001–1011, 2011.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 146, de 07 de março de 1996 (a). Aprova os Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos. **Diário Oficial da União**. Brasília, D.F, 11 de março de 1996.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução n. 196 de 10 de outubro de 1996 (b). Aprova as diretrizes e normas regulamentadoras das pesquisas envolvendo seres humanos. **Diário Oficial da União**. Brasília, D. F., 12 de novembro de 1996.

CALVO, M. V.; CASTILLO, I.; DÍAZ-BARCOS, V.; REQUENA, T.; FONTECHA, J. Effect of a hygienized rennet paste and a defined strain starter on proteolysis, texture and sensory properties of semi-hard goat cheese. **Food Chemistry**, v. 102, p. 917–924, 2007.

CHEVANAN, N.; MUTHUKUMARAPPAN, K.; UPRETI, P.; METZGER, L. E. Effect of calcium and phosphorus, residual lactose and salt-to-moisture ratio on textural properties of cheddar cheese during ripening. **Journal of Texture Studies**, v. 37, p. 711–730, 2006.

CICHOSCKI, A. J.; VALDUGA, E.; VALDUGA, A. T.; TORNADIJO, M. E.; FRESNO, J. M. Characterization of Prato cheese, a Brazilian semi-hard cow variety: evolution of physico-chemical parameters and mineral composition during ripening. **Food Control**, v. 13, p. 329–336, 2002.

COSKUN, H.; TUNCTURK, Y. The effect of *Allium* sp. on the extension of lipolysis and proteolysis in Van herby cheese during maturation. **Nahrung**, v. 44, p. 52–55, 2000.

COLLINS, Y. F.; MCSWEENEY, P. L. H.; WILKINSON, M. G. Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge. **International Dairy Journal**, v. 13, p. 841–866, 2003.

CREAMER, L. K.; OLSON, N. F. Rheological evaluation of maturing Cheddar cheese. **Journal of Food Science**, v. 47, p. 631–646, 1982.

DE RENSIS, C. M. V. B.; PETENATE, A. J.; VIOTTO, W. H. Caracterização físico-química, reológica e sensorial de queijos tipo Prato com teor reduzido de gordura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, p. 488–494, 2009.

DEL BAÑO, M. J.; LORENTE, J.; CASTILLO, J.; BENAVENTE-GARCÍA, O.; DEL RÍO, J. A.; ORTUÑO, A.; QUIRIN, K. W.; GERARD, D. Phenolic diterpenes, flavones, and rosmarinic acid distribution during the development of leaves, flowers, stems, and roots of *Rosmarinus officinalis*. Antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.4247–4253, 2003.

DELGADO, F. J.; CRESPO, J. G.; CAVA, R.; RAMÍREZ, R. Proteolysis, texture and colour of a raw goat milk cheese throughout the maturation. **European Food Research and Technology**, v. 233, p. 483–488, 2011.

DI MARZO, S.; DI MONACO, R.; CAVELLA, S.; ROMANO, R.; BORRIELLO, I.; MASI, P. Correlation between sensory and instrumental properties of Canestrato Pugliese slices packed in biodegradable films. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, p. 169–176, 2006.

FARKEY, N. Y.; FOX, P. F. Objective indices of cheese ripening. **Trends in Food Science and Technology**, v. 1, p. 37–40, 1990.

FOX, P. F. Proteolysis During Cheese Manufacture and Ripening. **Journal of Dairy Science**, v. 72, p. 1379–1400, 1989.

FRESNO, M.; ÁLVAREZ, S. Chemical, textural and sensorial changes during the ripening of Majorero goat cheese. **International Journal Dairy Technology**, v. 65, p. 393–400, 2012.

GRAPPIN, R.; BEUVIER, E. Possible implications of milk pasteurization on the manufacture and sensory quality of ripened cheese. **International Dairy Journal**, v. 7, p. 751–761, 1997.

GUERREIRO, J. S.; BARROS, M.; FERNANDES, P.; PIRES, P.; BARDSLEY, R. Principal component analysis of proteolytic profiles as markers of authenticity of PDO cheeses. **Food Chemistry**, v. 136, p. 1526–1532, 2013.

HAYALOGLU, A. A.; FOX, P. F. Cheeses of Turkey: 3. Varieties containing herbs or spices. **Dairy Science and Technology**, v. 88, p. 245–256, 2008.

HERNÁNDEZ, I.; BARRÓN, L. J. R.; VIRTO, M.; PÉREZ-ELORTONDO, F. J.; FLANAGAN, C.; ROZAS, U.; NÁJERA, A. I.; ALBISU, M.; VICENTE, M. S.; RENOBALLES, M. Lipolysis, proteolysis and sensory properties of ewe's raw milk cheese (Idiazabal) made with lipase addition. **Food Chemistry**, v. 116, p. 158–166, 2009.

HOORDE, K. V.; HEYNDRICKX, M.; VANDAMME, P.; HUYS, G. Influence of pasteurization, brining conditions and production environment on the microbiota of artisan Gouda-type cheeses. **Food Microbiology**, v. 27, p. 425–433, 2010.

IAL. Instituto Adolfo Lutz. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

MCSWEENEY, P. L. H.; FOX, P. F. Metabolism of residual lactose and of lactate and citrate: introduction and overview. In: FOX, P. F., MCSWEENEY, P. L. H.; COGAN, T.; GUINEE, T. (ed). **Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology: General Aspects**. USA: Academic Press, 2004.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory evaluation techniques**, 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.

PROESTOS, C.; SERELI D.; KOMAITIS, M. Determination of phenolic compounds in aromatic plants by RP-HPLC and GC-MS. **Food Chemistry**, v. 95, p. 44–52, 2006.

SOUSA, M. J.; ARDÖ, Y.; MCSWEENEY, P. L. H. Advances in the study of proteolysis during cheese ripening. **International Dairy Journal**, v. 11, p. 327–345, 2001.

SZCZESNIAK, A. S. Texture is a sensory property. **Food Quality and Preference**, v. 13, p. 215–225, 2002.

TARACKI, Z.; TEMIZ, H.; AYKUT, U.; TURHAN, S. Influence of wild garlic on color, free fatty acids, and chemical and sensory properties of herby pickled cheese. **International Journal of Food Properties**, v. 14, p. 287–299, 2011.

TARAKCI, Z.; COSKUN, H.; TUNCTURK, Y. Some properties of fresh and ripened herby cheese, a traditional variety produced in Turkey. **Food Technology and Biotechnology**, v. 42, p. 47–50, 2004.

TARAKCI, Z., KUCUKONER, E. Effect of different cultures on physico-chemical and sensory properties of low-fat Herby cheese. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 12, p 423–428, 2006.

TERPINC, P.; BEZJAK, M.; ABRAMOVIC, H. A kinetic model for evaluation of the antioxidant activity of several rosemary extracts. **Food Chemistry**, v. 115, p. 740–744, 2009.

THORSEN, M. A.; HILDEBRANDT, K. S. Quantitative determination of phenolic diterpenes in rosemary extracts: aspects of accurate quantification. **Journal of Chromatography A**, v.995, p.119–125, 2003.

TUNICK, M. H. Rheology of dairy food that gel, stretch and fracture. **Journal of Dairy Science**, v. 83, p.1892–1898, 2000.

UPADHYAY, V. K.; MCSWEENEY, P. L. H.; MAGBOUL, A. A. A.; FOX, P. F. Proteolysis in cheese during ripening In: FOX, P. F.; MCSWEENEY, P. L. H.; COGAN, T. M.; GUINEE, T. P. (ed). **Cheese: chemistry, physics and microbiology**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, p. 391-434.

VAKALERIS, D. G.; PRINCE, W. V. A Rapid Spectrophotometric Method for Measuring Cheese Ripening. **Journal of Dairy Science**, v. 42, p. 264–276, 1959.

WELLWOOD, C. R. L.; COLE, R. A. Relevance of carnosic acid concentrations to the selection of rosemary, *Rosmarinus officinalis* (L.), accessions for optimization of antioxidant yield. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6101–6107, 2004.



## CAPÍTULO 2

**AVALIAÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA DE QUEIJO DE MASSA SEMIDURA  
MATURADO RECOBERTO COM ALECRIM (*Rosmarinus officinalis* L.)**

## RESUMO

A oxidação de lipídeos durante seu processamento e armazenamento é uma das maiores preocupações da indústria. A adição de antioxidante se torna indispensável, e os compostos fenólicos provenientes de fontes naturais apresentam-se como uma alternativa aos antioxidantes sintéticos. O objetivo deste trabalho foi obter o perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa e o comportamento térmico por termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) da gordura dos queijos obtidos de diferentes matérias-primas (leite cru e leite pasteurizado) na ausência e presença de alecrim como cobertura e avaliar a possível atividade antioxidante do alecrim nesses queijos por Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de  $^1\text{H}$ ). Foram produzidos queijos de massa semidura a partir de leite pasteurizado (LP/C) e de leite não pasteurizado (LNP/C). Metade do queijos produzidos foram recobertos com gordura suína e alecrim (LP/A, LNP/A) e todos os queijos foram maturados (12 °C/ 85% - 90 % UR) por 60 dias. Através da análise dos resultados, observou-se que os ácidos graxos predominantes nos queijos, em todos os tratamentos, foram o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oleico (C 18:1). Não houve diferença significativa na composição em ácidos graxos com o passar da maturação. A temperatura de estabilidade obtida na análise termogravimétrica foi maior para o queijo LNP/A, o que pode indicar um possível efeito protetor do alecrim. A temperatura de oxidação e a entalpia dos queijos adicionados de alecrim foram maiores que dos queijos sem a especiaria, corroborando com os dados obtidos pela termogravimetria. Os hidrogênios dialílicos, alílicos e vinílicos foram preservados nos queijos adicionados de alecrim e nos queijos produzidos com leite cru, indicando que a pasteurização pode promover a oxidação da gordura do leite e que o alecrim apresentou efeito protetor dessa gordura. Pode-se concluir que a aplicação de alecrim desidratado como cobertura em queijos de massa semidura pode melhorar a qualidade da gordura presente no produto, evitando a oxidação.

Palavras-chave: compostos fenólicos, queijos maturados, oxidação, qualidade.

## ABSTRACT

The oxidation of lipids during processing and storage is a major concern for industry. The addition of antioxidants is indispensable, and phenolic compounds derived from natural sources have been suggested as an alternative to synthetic antioxidants. The aim of this study was to obtain the following: the fatty acid profile, by gas chromatography; the thermal behaviour, by thermogravimetry (TG); and differential scanning calorimetry (DSC) of the fat of cheeses made from different raw materials (raw milk and pasteurised milk) in the absence and presence of a coating of rosemary, and also to evaluate the potential antioxidant activity of rosemary in these cheeses by proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR). Semi-hard cheeses were produced from pasteurised milk (LP/C) and raw milk (LNP/C). Half of the cheeses were coated with pork fat and rosemary (LP/A, LNP/A) and all the cheeses were ripened (12 °C / 85% - 90% RH) for 60 days. In analysing the results, it was observed that the predominant fatty acids in the cheeses, in all treatments, were palmitic acid (C16: 0) and oleic acid (C 18:1). There was no significant difference in fatty acid composition with increased ripening. The stability temperature obtained in TGA was higher for cheese LNP/A, which may indicate a possible protective effect of rosemary. The oxidation temperature and the enthalpy of the cheeses with added rosemary were higher than the cheeses without rosemary, confirming the data obtained by thermogravimetry. The allylic, diallylic and vinylic hydrogens were preserved in the cheeses with added rosemary and the cheeses made with raw milk, indicating that pasteurisation can promote the oxidation of milk fat and that the rosemary showed a protective effect regarding this fat. It can be concluded that the application of a coating of dehydrated rosemary in semi-hard cheese can improve the quality of the fat present in the product, avoiding oxidation.

Keywords: phenolic compounds, ripened cheeses, oxidation, quality.

## 1 INTRODUÇÃO

O interesse e a utilização de especiarias como ingrediente na formulação de alimentos têm aumentado pelo fato das mesmas possuírem compostos fenólicos que apresentam atividade antioxidante e/ou antimicrobiana (MOREIRA *et al.*, 2005; PROESTOS, 2006).

O alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) consiste em um arbusto nativo da região do mediterrâneo, cultivado em várias partes do mundo em altitudes entre zero a 1500 m. Suas folhas são pequenas, finas, opostas, lanceoladas e a parte inferior das folhas é de cor verde-acinzentada, enquanto a superior é verde brilhante. Essas folhas, frescas ou desidratadas, são usadas como tempero e agente de sabor no processamento de carnes, embutidos, sopas, molhos e saladas, devido ao seu efeito nas características sensoriais (sabor e aroma) e funcionais (capacidade antioxidante) (LÓPEZ-JIMÉNEZ *et al.*, 2011).

A capacidade antioxidante do alecrim está associada à presença de compostos fenólicos, como ácido carnósico, ácido rosmarínico, carnosol, rosmanol, rosmariquinona e rosmaridifenol (FIGURA 1), os quais reagem com os radicais livres formados durante a oxidação (ARUOMA *et al.*, 1992; BASAGA; TEKKAYA; ACITEL, 1997) e quebram a reação em cadeia pela doação de elétrons (GEORGANTELIS *et al.*, 2007). Esses compostos podem atuar ainda como agentes de redução, quelantes de metais e supressores de oxigênio singlete, retardando a oxidação lipídica (MATHEW; ABRAHAM, 2006). O ácido carnósico e o carnosol são os principais constituintes fenólicos presentes no alecrim fresco e desidratado e os principais responsáveis pelas propriedades antioxidante, anti-inflamatória e citotóxica (ARUOMA *et al.*, 1992; CHEUNG; TAI, 2007; POECKEL *et al.*, 2008; BAI *et al.*, 2010; MULINACCI *et al.*, 2011). Em alimentos que apresentam gordura em sua composição, os compostos fenólicos podem atuar aumentando o período de indução da auto-oxidação, aumentando consequentemente sua vida útil (BASAGA; TEKKAYA; ACIKEL, 1997).

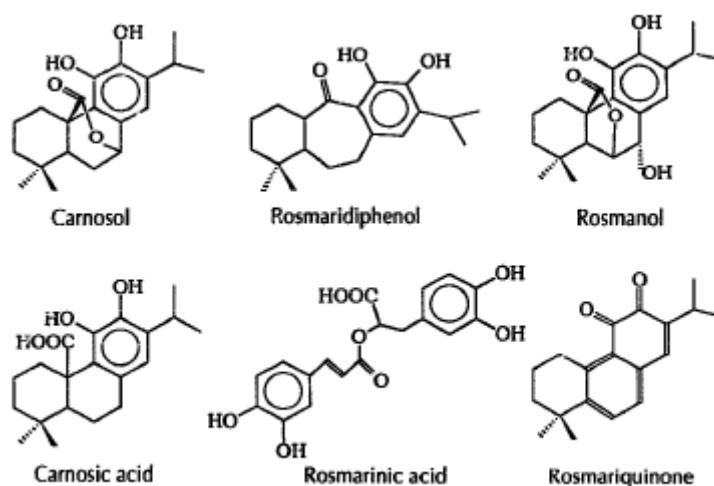


FIGURA 1- ESTRUTURA DE COMPOSTOS FENÓLICOS ISOLADOS DO ALECRIM  
 FONTE: MADSEN; BERTELSEN (1995) (modificada)

A oxidação em alimentos durante seu armazenamento é uma das causas de redução de sua durabilidade. Além de diminuir o valor nutricional pela perda de ácidos graxos essenciais e vitaminas, esse processo promove a formação de compostos tóxicos e a diminuição da qualidade de atributos sensoriais como textura, cor e sabor (MORRISSEY *et al.*, 1998).

Há diversas opções de se evitar os processos oxidativos em alimentos, como a escolha adequada da matéria-prima, do processamento, dos materiais de embalagens e das condições de armazenamento (PARADISO *et al.*, 2009), porém muitas vezes é necessário ainda adicionar antioxidantes para preservar a fração lipídica do alimento. Dessa forma, há um crescente interesse em obter e utilizar antioxidantes provenientes de fontes naturais, uma vez que os antioxidantes sintéticos têm sua segurança questionada (SHAHIDI; ZHONG, 2005), podendo causar efeitos carcinogênicos em organismos vivos (KARPINSKA; BOROWSKI; DANOWSKI-OZIEWICZ, 2001), além de ter restrições legais em alguns países e proporcionar a suspeita dos consumidores (PARADISO *et al.*, 2009). O alecrim pode ser utilizado isoladamente ou combinado com outros antioxidantes, pois apresenta sinergia com o tocoferol, ácido cítrico e BHA (butil hidroxi anisol) (MADSEN; BERTELSEN, 1995).

Normalmente, os compostos fenólicos provenientes de ervas e especiarias são utilizados na forma purificada. Existem diversos estudos que avaliam a atividade antioxidante de extratos de alecrim, por exemplo, em óleo

de nozes (MARTÍNEZ *et al.*, 2013); óleo de girassol (ERKAN, 2012); sardinhas (ÖZYURT *et al.*, 2012); hambúrgueres irradiados (TRINDADE; MANCINI-FILHO; VILLAVICENCIO, 2010); flocos de milho (PARADISO *et al.*, 2009); patê de fígado (ESTÉVEZ *et al.*, 2007). Porém, existem poucos estudos sobre a possível atividade antioxidante do alecrim quando adicionado diretamente no alimento. Ayadi, Grati-Kamoun e Attia (2009) adicionaram ao azeite de oliva extra-virgem diferentes tipos de especiarias (alecrim, tomilho, sálvia, alfavaca, manjerição, raspas de limão, alho, hortelã e gerânio) e verificaram que o alecrim foi o mais eficiente na proteção contra a oxidação térmica.

A maioria das ervas e especiarias é comercializada na forma desidratada, pois as folhas frescas possuem alta umidade que favorece desenvolvimento microbiano e alterações bioquímicas. A remoção da água estabiliza esse produto para valores de atividade de água abaixo do limite para desenvolvimento microbiano (0,6) (USAI *et al.*, 2011). Em queijos, as ervas e especiarias podem ser incorporadas na massa ou na superfície, como cobertura. Essas condições, além de tornarem o produto mais atraente, possibilitam ao consumidor o acesso a um produto com características sensoriais diferenciadas.

Existem diversas técnicas capazes de avaliar a oxidação em matrizes lipídicas. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser considerada um método acelerado para determinação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras (MOSER, 2009), na caracterização térmica de óleos e gorduras (RUDNIK *et al.*, 2000; ARAÚJO *et al.*, 2011; LÓPEZ-BECEIRO *et al.*, 2011; BELTRÁN SANAHUJA *et al.*, 2011), na obtenção de parâmetros como calor específico (KASPRZYCKA-GUTTMAN; ODZENIAK, 1991; SANTOS *et al.*, 2005), curvas de fusão e cristalização (LOPEZ *et al.*, 2006; YUSOFF *et al.*, 2013), além da verificação da atividade de antioxidantes na proteção dos óleos e gorduras frente ao aquecimento e consequente oxidação (GIUFFRIDA *et al.*, 2007; ARORA; BAGORIA; KUMAR, 2010). Dados cinéticos são imprescindíveis para prever essa estabilidade nas mais variadas condições como aquecimento, armazenagem e distribuição (TAN *et al.*, 2001). Torna-se uma análise vantajosa por ser rápida, simples e que utiliza pequenas quantidades de amostra (ARAÚJO *et al.*, 2011; LÓPEZ-BECEIRO *et al.*, 2011; IXTAINA; NOLASCO; TOMÁS, 2012).

A Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  é uma técnica que tem sido utilizada com frequência há alguns anos para caracterização de lipídeos e avaliação de sua estabilidade frente a processos oxidativos. Isso se torna interessante pela rapidez com que a análise pode ser realizada e por fornecer um grande número de informações em uma única análise (GUILLÉN; RUIZ, 2004; BARISON *et al.*, 2010). Além disso, não necessita de excessiva manipulação da amostra, o que preserva sua integridade molecular (SCANO *et al.*, 2012). Scano *et al.* (2011) realizaram a caracterização da fração lipídica do queijo Pecorino Sardo por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Outros estudos utilizam RMN de  $^1\text{H}$  e métodos quimiométricos para caracterizar a maturação de queijo Parmigiano Reggiano (SHINTU; CALDARELLI, 2005), determinar a origem geográfica do queijo Emmental (SHINTU; CALDARELLI, 2006), discriminar queijos Asiago d'Alveo de acordo com o local de produção (SCHIEVANO *et al.*, 2008) e avaliar a estabilidade termo-oxidativa de óleo de canola, girassol e azeite de oliva (CORDELLA *et al.*, 2012). A RMN também foi utilizada para avaliar alterações estruturais devido à oxidação em óleo de girassol (GUILLÉN; URIARTE, 2012). Na FIGURA 2 segue um espectro de RMN típico de um triacilglicerol.

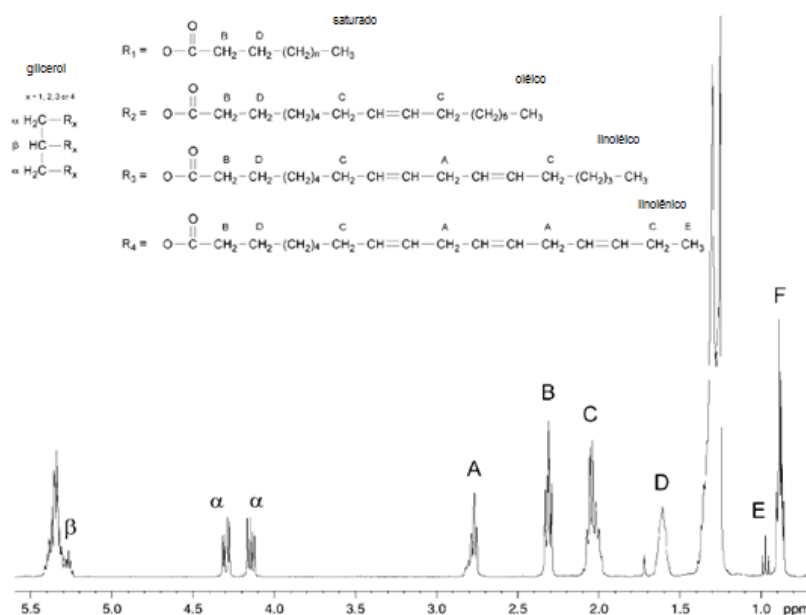


FIGURA 2 – ESPECTRO DE RMN DE  $^1\text{H}$  DE UM TRIACILGLICEROL COM OS SINAIS REFERENTES AOS ÁCIDOS GRAXOS E AO GLICEROL  
 FONTE: BARISON *et al.* (2010)

O objetivo do presente estudo foi obter o perfil de ácidos graxos e comportamento térmico da gordura dos queijos obtidos de diferentes matérias-primas (leite cru e leite pasteurizado) na ausência e presença de gordura suína e alecrim como cobertura e avaliar a possível atividade antioxidante do alecrim nesses queijos.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. ELABORAÇÃO DOS QUEIJOS

As amostras foram obtidas a partir de duas bateladas de queijos produzidos na Planta Piloto da Escola Tecnológica de Leite e Queijos dos Campos Gerais (ETLQueijos) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Os processos foram realizados em dias diferentes usando leite de vaca da raça Holandesa proveniente da Fazenda Escola Capão da Onça da UEPG.

O protocolo de elaboração do queijo de massa semidura utilizado nesta pesquisa foi desenvolvido e validado na planta piloto da ETLQueijos. O protocolo consistiu na utilização 300 L de leite, dos quais 75 L foram submetidos a tratamento térmico (72 °C/15 s) em pasteurizador a placas (Mec Milk) e 75 L de leite foram mantidos cru (sem pasteurização) em cada batelada.

As temperaturas do leite pasteurizado e do leite cru foram ajustadas para 37°C em tanques de inox com camisa e aquecimento a gás (100 L, Mec Milk). Cultura liofilizada comercial (Biolact, T-12) contendo *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus helveticus*, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* e *Lactobacillus casei* foi inoculada na quantidade de 0,025 g.L<sup>-1</sup>. Vinte minutos após a inoculação da cultura, foi adicionado em cada lote 0,4 mL.L<sup>-1</sup> de cloreto de cálcio (Coalhopar) a 50% e 0,016 g.L<sup>-1</sup> de coalho em pó (HA-LA 2154 IMCU, Chr. Hansen) diluído em água deionizada.

Decorrido o tempo de coagulação (cerca de 45 minutos), a coalhada foi cortada, com auxílio de liras, em cubos de 1 cm de aresta, com agitação lenta e



contínua da massa durante 20 minutos, seguida pela dessoragem parcial (remoção de 30% do soro) e segunda mexedura, após adição de 20% de água a 70-80 °C. Após 60 minutos de mexedura, a massa foi pré-prensada (2 vezes o peso da massa) por 15 minutos, transferida para formas de polipropileno com dessorador (110 mm de diâmetro por 86 mm de altura) (Jandaplast) e submetida à prensagem, com o mesmo peso da massa, por 1 hora e 30 minutos, com viragens a cada 30 minutos. Foram obtidas 30 peças de queijos fabricados com leite pasteurizado (tratamento LP/C - controle) e 30 peças de queijos fabricados com leite não pasteurizado (tratamento LNP/C - controle).

Atingido o tempo de prensagem, os queijos foram desenformados, colocados em salmoura a 16% durante 24 h a 12 °C e levados à câmara de maturação (MecMilk) com controle da umidade relativa por aspersão indireta de água e da temperatura (modelo N322RHT, NOVUS), na qual foram mantidos por 60 dias à temperatura de  $12 \pm 2$  °C e umidade relativa de 85%-90 %.

No décimo quinto dia de maturação, 15 peças de queijos fabricados com leite pasteurizado e 15 peças de queijos fabricados com leite não pasteurizado foram recobertos manualmente com uma camada de gordura suína (Batavo) na proporção de 3% e alecrim desidratado (Chamel Produtos Naturais) na proporção de 4%, em relação à massa do queijo, e que deram origem aos tratamentos denominados LP/A: referente aos queijos elaborados com leite pasteurizado e LNP/A: referente aos queijos elaborados com leite não pasteurizado. As análises foram realizadas depois de 1, 20, 40 e 60 dias de maturação, com exceção da cromatografia gasosa que foi realizada somente nos dias 1 e 60. Em cada data, duas peças de queijo de cada um dos tratamentos (LNP/C, LNP/A, LP/C, LP/A) foram retiradas da câmara de maturação para a extração da fração lipídica e realização das análises. Os queijos recobertos com alecrim foram raspados para remoção do alecrim e da gordura suína.

## 2.2. OBTENÇÃO DA FRAÇÃO LIPÍDICA

A extração da gordura dos queijos seguiu procedimento descrito por Taracki *et al.* (2011). Foram adicionados 60 mL de clorofórmio:metanol (2:1 v/v) a 10 g de amostra triturada e promoveu-se agitação em homogeneizador Ultra Turrax por 3 minutos. Foram adicionados 15 mL de solução de cloreto de cálcio 1 mM seguido por uma agitação vigorosa por 30 s. A mistura foi centrifugada a 2000 g por 15 minutos. As fases foram separadas e evaporou-se a fase de clorofórmio em rotaevaporador a vácuo a 40 °C.

## 2.3. PERFIL DOS ÁCIDOS GRAXOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA (CG/MS)

Em um *vial* de 4 mL foram adicionados 10 µL da gordura liquefeita que foi solubilizada em 100 µL de clorofórmio e esterificada com 600 µL de metanol-HCl (1 N). O material foi para estufa a 100 °C por 2 horas e, após resfriar, 1 mL de hexano e 0,5 mL de água foram adicionados para possibilitar a separação em duas fases. 100 µL da fase orgânica contendo os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME's) foram transferidos para outro *vial* e completados com 900 µL de acetona.

A composição em ácidos graxos foi determinada em um cromatógrafo a gás (Varian Saturn 2000R) com detector de massa do tipo *ion trap* e coluna capilar DB-225-MS (J&W – 50 % cianopropilfenil, 50 % dimetilpolisiloxano). As condições operacionais do cromatógrafo foram: temperatura inicial 50 °C; temperatura final 210 °C; taxa de aquecimento de 40 °C por minuto. Helio foi usado como gás de arraste a um fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>. Uma mistura padrão de FAME's (Supelco) foi usada como referência em conjunto com o perfil de fragmentação de massa produzido pela ionização por elétrons (70 eV).

## 2.4. ANÁLISE TÉRMICA

### 2.4.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas com o sistema de análise térmica TGA-50 (Shimadzu, Japão). Foram utilizados 4 mg de amostra em cadinho alumina aberto sob um fluxo de ar com vazão de  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . As amostras foram aquecidas de  $30^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$  com uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . O instrumento foi preliminarmente calibrado com peso padrão e com oxalato de cálcio mono-hidratado. Todas as porcentagens de perda de massa foram determinadas utilizando o software de análise de dados TA-60 WS (Shimadzu, Japão). A termogravimetria derivada (DTG) foi determinada com o mesmo software para auxiliar na determinação das temperaturas de perda de massa.

### 2.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas em equipamento DSC-Q200 (TA-Instruments, EUA) previamente calibrado com padrão de Índio 99,99%, seguindo os mesmos parâmetros da análise termogravimétrica: as amostras foram aquecidas de  $30^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  utilizando cadinho de alumínio com tampa perfurada com orifício de 1,0 mm de diâmetro e aproximadamente 4,0 mg de cada amostra sob um fluxo de ar com vazão de  $150 \text{ mL}/\text{min}$  a uma razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . As entalpias de oxidação, bem como as temperaturas envolvidas no processo foram obtidas com auxílio do software Universal Analysis 2000 (TA-Instruments, EUA).

## 2.5. ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da gordura extraída dos queijos foram obtidos em  $\text{CDCl}_3$  a 303 K, em espectrômetro de RMN Bruker AVANCE 400, operando a 9,4 Tesla, observando o núcleo de hidrogênio a 400,13 MHz. O espectrômetro foi equipado com uma sonda multinuclear de observação direta de 5 mm. Para tanto, 10  $\mu\text{L}$  de cada amostra foram dissolvidos em 600  $\mu\text{L}$  de  $\text{CDCl}_3$  contendo 0,1% de TMS em frascos de microcentrifuga. Após homogeneização, alíquotas de 500  $\mu\text{L}$  foram transferidas diretamente para tubos de RMN de 5 mm. Os espectros, mais precisamente os FIDs, foram adquiridos com 64K pontos em uma janela espectral de 3633,72 Hz ( $\sim 9,1$  ppm), acumulando-se 32 varreduras. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Para se obter os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  utilizados nas análises quimiométricas, os FIDs foram convertidos do domínio de tempo para o domínio de frequências pela aplicação da transformada de Fourier. Sendo assim, os espectros foram construídos com 128K pontos, sendo que antes os FIDs sofreram uma multiplicação exponencial, para alisamento dos sinais, por um fator de 0,3 Hz. A linha de base dos espectros foi automaticamente corrigida através de um ajuste polinomial, enquanto que a fase dos sinais foi corrigida manualmente. Os espectros foram também calibrados em relação ao sinal do TMS em 0,00, como referência interna. Essas transformações e/ou ajustes foram efetuados com auxílio do programa computacional TopSpin da Bruker, que também foi utilizado para a aquisição dos espectros.

## 2.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados foram apresentados como média  $\pm$  desvio padrão e submetidos ao teste de normalidade por Shapiro-Wilk seguidos pelo teste de homogeneidade de variância pelo teste de Hartley ( $F_{\max}$ ) para DSC e teste F para CG, considerando-se  $p > 0,05$ . Na sequência, foi realizado o One-way

ANOVA para os dados de DSC e CG seguido pelo teste de Fischer LSD *post hoc* e teste T nos dados de CG para diferença entre os dias de maturação, considerando-se  $p < 0,05$  como significativo. As análises foram realizadas no software Statistica 7.0 (StatSoft Inc. South America, Tulsa, OK, USA).

Os espectros de RMN obtidos das amostras de gordura dos queijos foram submetidos à Análise de Componentes Principais (PCA) com o auxílio do programa computacional AMIX 3.8, da Bruker, desenvolvido especialmente para análise multivariada de dados de RMN. Inicialmente, o número de variáveis foi reduzido dividindo-se os espectros em pequenos segmentos, denominado de *buckets*. Em seguida, a área dos *buckets* foram obtidas através do modo especial de integração do programa AMIX e normalizadas em relação à área total dos espectros. A região do espectro utilizada para as análises quimiométricas foi de  $\delta$  0,40 a 6,00 dividida em *buckets* de tamanho variável entre 0,01 e 0,1 ppm. As áreas dos *buckets* foram então utilizadas como variáveis de entrada nas análises quimiométricas. Em todos os casos, a região entre 1,50 e 1,65 ppm foi excluída das análises, uma vez que a água dissolvida em  $\text{CDCl}_3$  apresenta um sinal nessa região.

As amostras foram discriminadas de acordo com o tipo processamento térmico do leite (pasteurizado ou cru), bem como de acordo com a presença ou ausência de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). A identificação dos sinais nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  responsáveis pelas discriminações entre os tipos de processamento foi feita através da análise dos gráficos de influências (*loadings*), os quais indicam quais sinais que mais contribuíram para uma dada discriminação.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1.COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS

A composição em ácidos graxos dos queijos está representada na TABELA 1. Uma análise dos resultados permite observar que não houve

alterações significativas nos ácidos graxos durante a maturação e que o tratamento do tipo de queijo também não influenciou nessa composição.

De uma maneira geral, tanto nos queijos frescos quanto nos maturados, os ácidos graxos predominantes foram os que apresentam cadeia longa como o ácido palmítico (C16:0) e o ácido oleico (C18:1). Tendência semelhante foi observada por Taracki *et al.* (2011) em queijo Otlú condimentado com ervas do gênero *Allium* sp. Ayar (2002) encontrou como ácidos graxos predominantes em queijo branco adicionado de óleo essencial de hortelã, tomilho e *Allium* sp., o ácido palmítico, seguido pelo ácido láurico e ácido oleico.

TABELA 1 – EFEITO DA PASTEURIZAÇÃO E DA ADIÇÃO DE ALECRIM NA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GRAXOS DOS QUEIJOS

Ácidos graxos (%)	Queijos <sup>1</sup>	Tempo de maturação (dias)		média±DP	p*	p**
		1	60			
Ácido mirístico (C14:0)	LNP/C	10,8	9,4	10,1±1,0	<b>0,31</b>	<b>0,64</b>
	LNP/A	10,8	12,8	11,8±1,4		
	LP/C	10,0	10,4	10,2±0,3		
	LP/A	10,0	10,5	10,2±0,4		
<b>média±DP</b>		<b>10,4±0,5</b>	<b>10,8±1,4</b>			
Ácido palmítico (C16:0)	LNP/C	40,6	40,3	40,4±0,2	<b>0,87</b>	<b>0,63</b>
	LNP/A	40,6	35,4	38,0±3,7		
	LP/C	37,0	41,8	39,4±3,4		
	LP/A	37,0	41,4	39,2±3,1		
<b>média±DP</b>		<b>38,8±2,1</b>	<b>39,7±3,0</b>			
Ácido esteárico (C18:0)	LNP/C	14,1	13,7	13,9±0,3	<b>0,16</b>	<b>0,31</b>
	LNP/A	14,1	14,2	14,1±0,1		
	LP/C	16,4	15,3	15,8±0,8		
	LP/A	16,4	14,5	15,4±1,3		
<b>média±DP</b>		<b>15,2±1,3</b>	<b>14,4±0,7</b>			
Ácido oleico (C18:1)	LNP/C	32,7	34,5	33,6±1,3	<b>0,72</b>	<b>0,49</b>
	LNP/A	32,7	33,6	33,2±0,6		
	LP/C	33,5	30,4	32,0±2,2		
	LP/A	33,5	30,9	32,2±1,8		
<b>média±DP</b>		<b>33,1±0,5</b>	<b>32,3±2,0</b>			
Ácido linoleico (C18:2)	LNP/C	1,8	2,1	2,0±0,2	<b>0,65</b>	<b>0,56</b>
	LNP/A	1,8	4,0	2,9±1,6		
	LP/C	3,1	2,4	2,8±0,5		
	LP/A	3,1	2,7	2,9±0,3		
<b>média±DP</b>		<b>2,4±0,8</b>	<b>2,8±0,8</b>			

DP=desvio padrão. \* p > 0,05 não apresentou diferença significativa entre os tratamentos (one-way ANOVA). \*\* p > 0,05 não apresentou diferença significativa entre os dias de maturação (teste t).<sup>1</sup> LNP/C, queijo produzido com leite cru, controle. LNP/A, queijo produzido com leite cru, com alecrim. LP/C, queijo produzido com leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo produzido com leite pasteurizado, com alecrim.

A diminuição no teor de alguns ácidos graxos, mesmo que não significativa ( $p>0,05$ ), pode indicar uma degradação oxidativa a metil-cetonas (AYAR, 2002). O ácido linoleico, mais susceptível à degradação pela presença de insaturações, apresentou uma diminuição menos acentuada no queijo LP/A (13%) quando comparado ao controle (22%), o que pode ser um indicativo de uma possível atividade antioxidante do alecrim nesse queijo.

Buchin *et al.* (1998) também não observaram modificações na composição original em ácidos graxos do queijo semiduro Morbier durante a maturação, e a pasteurização do leite não mostrou nenhum efeito sobre esse parâmetro quando os resultados foram comparados com queijos obtidos de leite cru.

### 3.2. ANÁLISE TÉRMICA

Na FIGURA 3 está demonstrada uma curva que representa o perfil térmico típico da gordura dos queijos. Observam-se dois estágios de perda de massa. Pode-se sugerir que o primeiro estágio representa a decomposição dos ácidos graxos monoinsaturados e o segundo estágio representa a decomposição dos ácidos graxos saturados (mais estáveis). Sanahuja *et al.* (2011) avaliaram o comportamento térmico e perfil de perda de massa do óleo de diferentes cultivares de amêndoas. Iniciando a 289 °C e com máximo em 352 °C ocorreu a degradação de ácidos graxos poli-insaturados, a 400 °C e a 470 °C ocorreu a taxa máxima de decomposição dos ácidos graxos monoinsaturados e saturados, respectivamente.

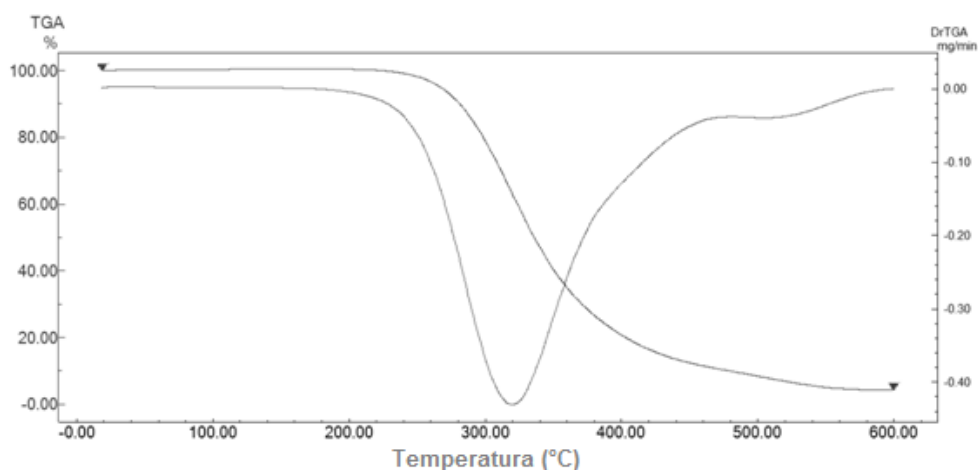


FIGURA 3 – PERFIL DA CURVA TG-DTG, TÍPICO PARA A GORDURA DE TODOS OS QUEIJOS

Na TABELA 2 estão apresentados os valores de temperatura de estabilidade, de decomposição e de pico, além da perda de massa. A perda de massa para todas as amostras ficou em torno de 90% no início e 88% no final da maturação.

A temperatura de estabilidade da gordura dos queijos, obtida pela análise termogravimétrica, não indica necessariamente a oxidação da gordura, indica somente que houve alguma decomposição e que a partir dessa temperatura o óleo perde sua estabilidade. Pode-se verificar que a estabilidade térmica da gordura dos queijos ficou em torno de 208 °C no início da maturação e 204 °C no final da maturação. No vigésimo e quadragésimo dias de maturação, houve diferença entre os queijos para essa característica. O queijo LNP/A foi o que apresentou maior temperatura média de estabilidade, o que pode indicar um efeito protetor da especiaria nessa amostra.

A decomposição térmica e carbonização da gordura ocorreram à temperatura média de 454 °C no início da maturação e de 473 °C no final da maturação. A temperatura de pico, a qual indica o máximo da reação de decomposição, variou de 315 a 329 °C no início e fim da maturação, respectivamente.



TABELA 2 – PERDA DE MASSA (%), TEMPERATURA DE ESTABILIDADE ( $T_0$ ), TEMPERATURA FINAL DE DECOMPOSIÇÃO ( $T_f$ ) E TEMPERATURA DE PICO ( $T_p$ ) DAS AMOSTRAS DE GORDURA DOS QUEIJOS.

Parâmetros	Queijos <sup>1</sup>	Tempo de maturação (dias)				<i>p</i>
		1	20	40	60	
Perda de massa (%)	LNP/C	90,29±0,86 <sup>a</sup>	89,32±0,06 <sup>ab</sup>	87,19±1,10 <sup>b</sup>	89,00±0,13 <sup>ab</sup>	<b>0,05</b>
	LNP/A	90,29±0,86	87,92±1,18 <sup>bc</sup>	85,07±1,95	88,70±1,26	<b>0,08</b>
	LP/C	90,71±0,56 <sup>a</sup>	83,90±0,08 <sup>bc</sup>	86,90±0,75 <sup>b</sup>	85,60±2,06 <sup>b</sup>	<b>0,02</b>
	LP/A	90,71±0,56	93,22±0,23 <sup>A</sup>	88,05±3,01	88,39±1,22	<b>0,10</b>
<i>p</i>		<b>0,88</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,53</b>	<b>0,18</b>	
Temperatura de estabilidade ( $T_0$ ) (°C)	LNP/C	205,78±3,75 <sup>b</sup>	212,95±2,02 <sup>abBC</sup>	221,56±2,10 <sup>ab</sup>	203,02±5,52 <sup>b</sup>	<b>0,02</b>
	LNP/A	205,78±3,75 <sup>b</sup>	239,48±6,28 <sup>aa</sup>	254,80±5,84 <sup>aa</sup>	204,98±6,09 <sup>b</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/C	211,58±3,55 <sup>b</sup>	224,16±5,49 <sup>ab</sup>	202,16±2,95 <sup>bc</sup>	206,38±2,57 <sup>b</sup>	<b>0,02</b>
	LP/A	211,58±3,55 <sup>b</sup>	205,82±1,20 <sup>bc</sup>	220,94±1,94 <sup>ab</sup>	200,88±4,26 <sup>c</sup>	<b>0,01</b>
<i>p</i>		<b>0,31</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>0,70</b>	
Temperatura de decomposição ( $T_f$ ) (°C)	LNP/C	459,44±0,80 <sup>ab</sup>	467,04±1,19 <sup>b</sup>	475,72±0,27 <sup>c</sup>	479,79±2,38 <sup>da</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LNP/A	459,44±0,80 <sup>b</sup>	466,85±4,08	473,15±5,40	468,50±1,70 <sup>b</sup>	<b>0,07</b>
	LP/C	449,01±2,44 <sup>ca</sup>	464,36±1,60 <sup>b</sup>	482,36±6,48 <sup>a</sup>	460,36±5,46 <sup>bcB</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/A	449,01±2,39 <sup>ca</sup>	465,40±2,39 <sup>b</sup>	471,73±6,08 <sup>b</sup>	481,82±0,31 <sup>aa</sup>	<b>&lt;0,01</b>
<i>p</i>		<b>&lt;0,01</b>	<b>0,71</b>	<b>0,31</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Temperatura de pico ( $T_p$ ) (°C)	LNP/C	332,61±2,48 <sup>ba</sup>	320,67±2,66 <sup>cAB</sup>	346,61±2,46 <sup>aa</sup>	341,36±2,71 <sup>aa</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LNP/A	332,61±2,48 <sup>ba</sup>	324,23±2,60 <sup>ca</sup>	347,34±2,62 <sup>aa</sup>	322,45±2,58 <sup>cb</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/C	298,35±2,44 <sup>cb</sup>	313,38±2,62 <sup>bb</sup>	328,24±2,76 <sup>ab</sup>	310,00±2,86 <sup>bc</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/A	298,35±2,44 <sup>cb</sup>	277,36±2,83 <sup>dc</sup>	323,43±2,37 <sup>bb</sup>	342,33±2,99 <sup>aa</sup>	<b>&lt;0,01</b>
<i>p</i>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os dias de maturação (Fisher Test,  $p < 0,05$ ).

<sup>ABC</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os queijos (Fisher Test,  $p < 0,05$ ). <sup>1</sup> LNP/C, queijo produzido com leite cru, controle. LNP/A, queijo produzido com leite cru, com alecrim. LP/C, queijo produzido com leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo produzido com leite pasteurizado, com alecrim.  $n=3$ .

Na FIGURA 4 está demonstrada uma curva DSC típica da gordura dos queijos. Todas as curvas obtidas foram similares e apresentaram dois picos principais. A curva segue o modelo de reação autocatalítica de lipídeos via radicais livres. Em um primeiro passo, ocorre a formação de peróxidos e o segundo pico resulta da decomposição dos peróxidos em produtos secundários de oxidação (IXTAINA; NOLASCO; TOMÁS, 2012).

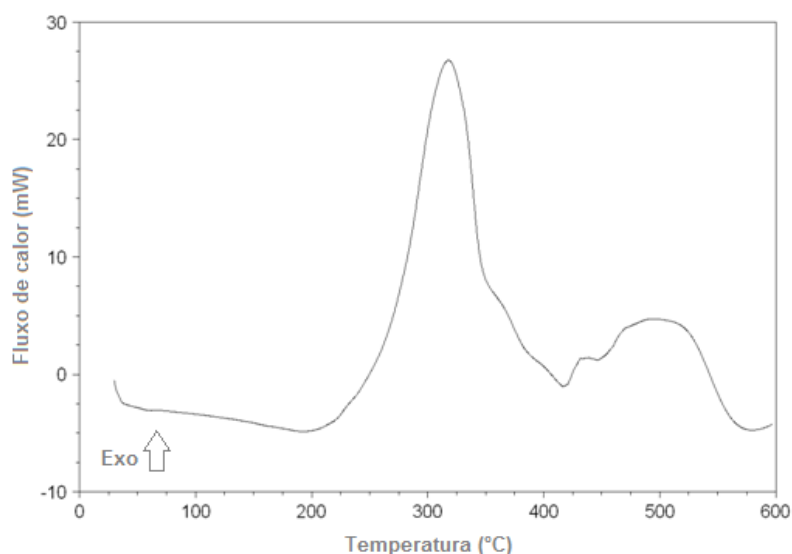


FIGURA 4 – CURVA DSC TÍPICA DA GORDURA DE TODOS OS QUEIJOS

A polimerização de monômeros formados durante a decomposição de ácidos graxos poli-insaturados representa uma etapa endotérmica e a decomposição oxidativa de ácidos graxos insaturados e saturados refere-se à etapa exotérmica (POLAVKA *et al.*, 2005; SZABO; CHAMBRE; IDITOIU, 2012). Como os ácidos graxos presentes na gordura dos queijos são predominantemente monoinsaturados e saturados, não se observou nenhum estágio endotérmico nas curvas DSC obtidas nesse estudo. Szabo, Chambre e Idituiu (2012) observaram essa mesma tendência em gordura suína.

Vários fatores influenciam a energia de ativação necessária a promoção de eventos entálpicos como a presença de antioxidantes (SIMON *et al.*, 2000) e a relação entre ácidos graxos saturados e insaturados. A decomposição térmica de ácidos graxos insaturados requer menos energia que a decomposição dos ácidos graxos saturados (KASPRZYCKA-GUTTMAN; COZINIAK, 1991).

A temperatura de início ( $T_{onset}$ ) corresponde à primeira etapa da decomposição e é o valor mais importante para a caracterização da estabilidade térmica de gorduras animais e vegetais. A partir dessa temperatura, pode-se avaliar a estabilidade de lipídeos de diferentes fontes e comparar a eficácia de diferentes compostos antioxidantes (SZABO; CHAMBRE; IDITOIU, 2012). A temperatura *onset* (TABELA 3) apresentou variação para todos os queijos com o passar da maturação. No último dia de maturação, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre os queijos, sendo os queijos recobertos com alecrim os que apresentaram maior valor para esse parâmetro (269,32 °C para LNP/A e 271,51 °C para LP/A contra 251,20 °C para LNP/C e 239,68 °C para LP/C). O resultado indica que ao final da maturação, o alecrim mostrou ter alguma atividade antioxidante, pois promoveu o aumento da temperatura necessária para a oxidação.

Essa oscilação na temperatura *onset* no decorrer da maturação pode ocorrer, pois o processo oxidativo natural da gordura do queijo pode estar ocorrendo, o que dificulta a interpretação da efetiva atividade do antioxidante.

TABELA 3 – TEMPERATURA *ONSET* OU DE INÍCIO DA OXIDAÇÃO ( $T_o$ ), TEMPERATURA DE PICO ( $T_p$ ) E ENTALPIA ( $\Delta H$ ) OBTIDAS POR DSC DAS AMOSTRAS DE GORDURA DOS QUEIJOS.

Parâmetros	Queijos <sup>1</sup>	Tempo de maturação (dias)				<i>p</i>
		1	20	40	60	
Temperatura <i>onset</i> ( $T_o$ ) (°C)	LNP/C	250,84±0,51 <sup>CB</sup>	284,28±0,68 <sup>AB</sup>	260,42±0,05 <sup>BB</sup>	251,20±0,44 <sup>CB</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LNP/A	250,84±0,51 <sup>CB</sup>	223,08±0,44 <sup>DU</sup>	265,38±0,08 <sup>BU</sup>	269,32±0,22 <sup>AA</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/C	255,17±0,27 <sup>BA</sup>	249,32±0,18 <sup>CC</sup>	284,96±0,03 <sup>AA</sup>	239,68±0,98 <sup>DC</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/A	255,17±0,27 <sup>DA</sup>	300,12±0,44 <sup>AA</sup>	262,18±0,25 <sup>CBU</sup>	271,51±1,52 <sup>BA</sup>	<b>&lt;0,01</b>
<b><i>p</i></b>		<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Temperatura de pico ( $T_p$ ) (°C)	LNP/C	304,50±0,71 <sup>CA</sup>	327,21±0,50 <sup>AB</sup>	323,73±1,35 <sup>BA</sup>	301,07±1,55 <sup>DC</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LNP/A	304,50±0,71 <sup>CA</sup>	286,96±0,10 <sup>DU</sup>	321,36±1,85 <sup>AA</sup>	310,20±1,40 <sup>BB</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/C	300,66±1,32 <sup>CB</sup>	311,08±0,51 <sup>BC</sup>	315,88±0,64 <sup>AB</sup>	292,49±0,71 <sup>DD</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/A	300,66±1,32 <sup>DB</sup>	336,25±1,65 <sup>AA</sup>	309,38±1,41 <sup>CU</sup>	315,70±0,54 <sup>BA</sup>	<b>&lt;0,01</b>
<b><i>p</i></b>		<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	
Entalpia ( $\Delta H$ ) (J.g <sup>-1</sup> )	LNP/C	1149,0±48,1 <sup>a</sup>	957,3±13,4 <sup>BC</sup>	1029,5±23,3 <sup>BB</sup>	1161,5±38,9 <sup>AA</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LNP/A	1149,0±48,1 <sup>b</sup>	1412,5±23,3 <sup>AA</sup>	1207,0±28,3 <sup>BA</sup>	1228,5±19,1 <sup>BA</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/C	1171,5±41,7 <sup>a</sup>	842,2±13,4 <sup>CD</sup>	1049,0±25,4 <sup>BB</sup>	1011,9±38,2 <sup>BB</sup>	<b>&lt;0,01</b>
	LP/A	1171,5±41,7 <sup>a</sup>	1207,5±10,6 <sup>AB</sup>	1070,0±29,7 <sup>BB</sup>	1236,0±21,2 <sup>AA</sup>	<b>0,01</b>
<b><i>p</i></b>		<b>0,91</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	<b>&lt;0,01</b>	

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os dias de maturação (Fisher Test,  $p < 0,05$ ).

<sup>ABC</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os queijos (Fisher Test,  $p < 0,05$ ).

<sup>1</sup> LNP/C, queijo produzido com leite cru, controle. LNP/A, queijo produzido com leite cru, com alecrim. LP/C, queijo produzido com leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo produzido com leite pasteurizado, com alecrim.

Szabo, Chambre e Iditoiu (2012) obtiveram aumento da temperatura *onset* de óleo de girassol e gordura suína de 244,9 para 256,1 °C e de 247,5 para 303,1 °C, respectivamente, com a adição de 0,5 mL.kg<sup>-1</sup> de extrato alcoólico de uma mistura de várias plantas, dentre elas o alecrim.

A atividade antioxidante do alecrim é atribuída à presença de diterpenos fenólicos como o carnosol e o ácido carnósico (MEDSEN; BERTELSEN, 1995) e sua capacidade em doar elétrons aos radicais livres e cessar a reação em cadeia.

A temperatura de pico apresentou variação entre os dias de maturação e entre os queijos, sendo os queijos LNP/C e LP/A os que apresentaram maior temperatura de pico (em média) de 314,13 °C e 315,50 °C, respectivamente.

A decomposição termo-oxidativa dos lipídeos é uma reação exotérmica e pode ser medida por variações de entalpia (KOVALSKY *et al.*, 1997). A entalpia da gordura dos queijos adicionados de alecrim foi maior do que dos queijos sem alecrim, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os queijos fabricados com leite pasteurizado, o que indica que a reação de oxidação para aqueles necessita de uma maior quantidade de energia para ocorrer, mostrando um possível efeito protetor à oxidação da gordura.

### 3.3. QUIMIOMETRIA E RMN DE $^1\text{H}$

Não foi possível a diferenciação das amostras apenas com a análise visual dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ . Após submeter os dados à análise quimiométrica por PCA e associando os gráficos de *scores* e *loadings*, é possível observar que as amostras de gordura dos queijos provenientes de leite pasteurizado estão claramente separados das obtidas de leite cru (FIGURA 5A). As amostras provenientes de leite pasteurizado estão localizadas no quadrante positivo da PC2 enquanto que as amostras dos queijos elaborados com leite cru estão localizadas no quadrante negativo da PC2. A primeira componente (PC1) representa 56,9% da variância total e a segunda componente (PC2) descreve 20,9% totalizando 77,8% da variância explicada por essas duas componentes.

A observação dos *loadings* torna possível a compreensão de qual marcador foi responsável pela separação (SCHIEVANO *et al.*, 2008). Na FIGURA 5B pode-se observar que os sinais que mais contribuíram para a diferenciação entre as amostras foram:  $\delta$  2,03 ppm, que representa os hidrogênios alílicos ou  $\alpha$ -olefínicos, em  $\delta$  5,35 ppm de hidrogênios vinílicos ou olefínicos, na região de  $\delta$  0,88 ppm, referente às metilas terminais de cadeias alquilas e na região de  $\delta$  1,62 ppm, relativa a hidrogênios ligados a carbonos  $\beta$ -carbonila (VIGLI *et al.*, 2003). Os resultados indicam que os queijos produzidos com leite cru possuem maior teor de ácidos graxos insaturados, os quais são mais susceptíveis a processos oxidativos que os saturados. O tratamento térmico (pasteurização) pode ter acelerado esse tipo de reação de degradação de lipídeos.

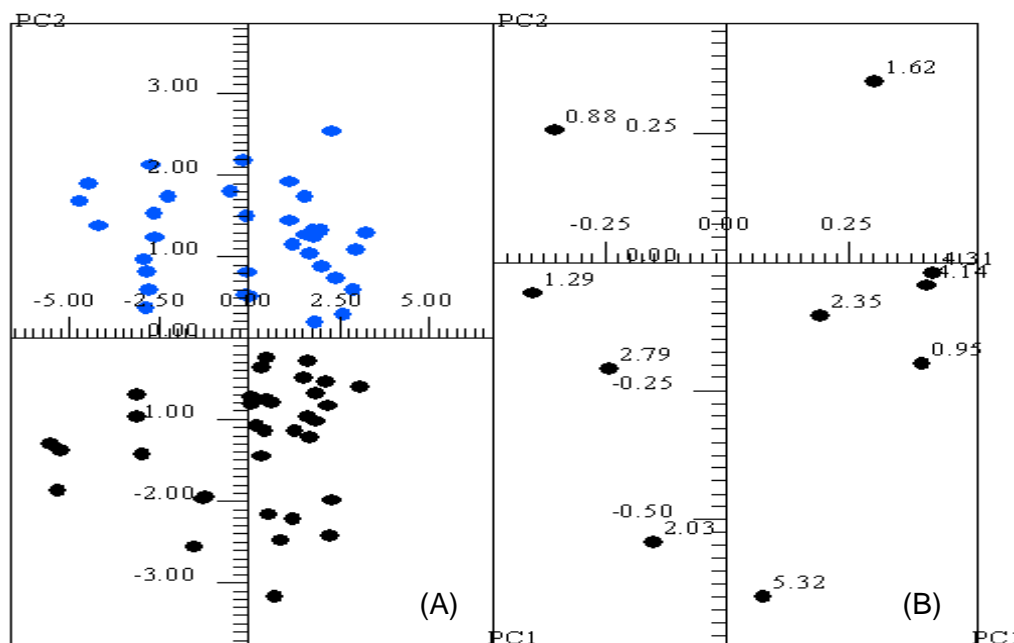


FIGURA 5 - GRÁFICO DE SCORES (A) DA PC1 VERSUS PC2 DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS PRODUZIDOS COM LEITE PASTEURIZADO (AZUL) E NÃO PASTEURIZADO (PRETO). GRÁFICO DE *LOADINGS* (B).

Quando foram considerados todos os tempos de maturação na avaliação dos queijos na presença ou ausência de alecrim, não foi possível obter uma separação clara dos dois tipos de amostras. Como a especiaria é adicionada na superfície do queijo apenas no décimo quinto dia de maturação, possivelmente até o vigésimo e trigésimo dia não houve tempo suficiente para que algum componente do alecrim se difundisse na massa a ponto de causar alguma alteração. Sendo assim, consideraram-se somente as amostras nos estágios finais de maturação (50 e 60 dias) e dessa forma foi possível discriminá-las (FIGURA 6A).

A PC1 e a PC2 explicam 52,6% e 28,3% da discriminação, respectivamente. Uma interpretação dos dados de *scores* (FIGURA 6A) permite verificar uma tendência das amostras de queijos adicionados de alecrim se deslocarem para valores negativos da PC1 enquanto as amostras de queijos sem alecrim estão posicionadas em valores positivos de PC1. Através dessas informações, pode-se inferir que o alecrim provocou alterações na fração lipídica em estágios mais avançados de maturação.

Os *loadings* dessas componentes principais (FIGURA 6B) indicam que a fração lipídica dos queijos com alecrim apresentou maiores teores dos

hidrogênios dialílicos, localizados entre duplas ligações, alílicos e vinílicos ( $\delta$  2,79,  $\delta$  2,03 e  $\delta$  5,32, respectivamente), que são as posições preferencialmente degradadas durante a oxidação. Através desses dados pode-se sugerir que o alecrim apresentou atividade antioxidante em queijos nos quais estava presente.

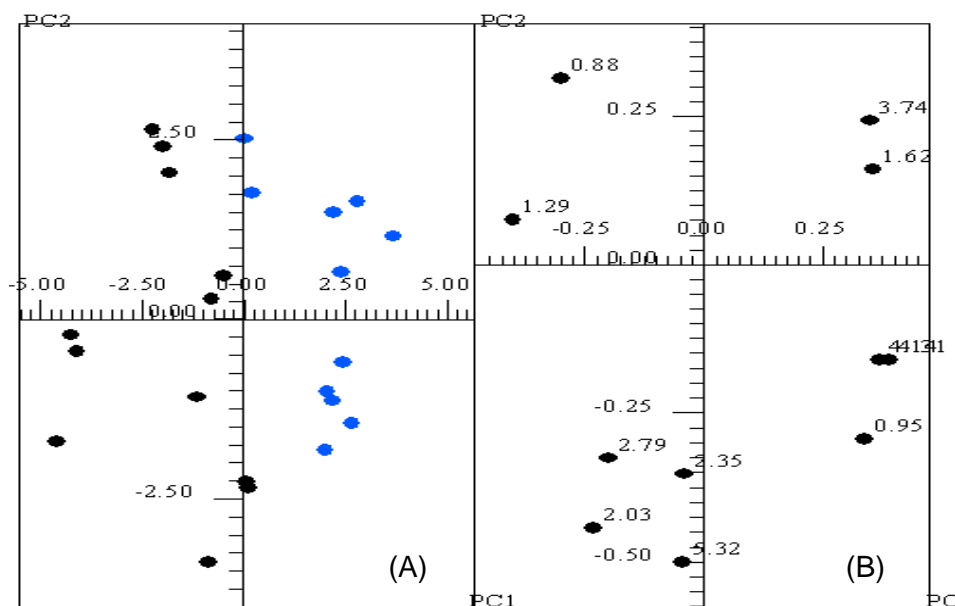


FIGURA 6 - GRÁFICO DE SCORES (A) DA PC1 VERSUS PC2 DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS COM 50 E 60 DIAS DE MATURAÇÃO NA PRESENÇA (PRETO) E AUSÊNCIA (AZUL) DE ALECRIM. GRÁFICO DE LOADINGS (B):

Esses resultados são importantes do ponto de vista nutricional, pois o alecrim permite a preservação dos ácidos graxos essenciais que podem estar presentes no produto, além de possibilitar o aumento de sua vida útil e preservação de sabor e aroma agradáveis, sem formação de produtos de oxidação.

Schievano *et al.* (2008) conseguiram separar pela composição em ácidos graxos, queijos Asiago industrializados, provenientes de queijarias e artesanais, de fazendas alpinas. Os autores observaram que as amostras provenientes das fazendas alpinas apresentavam um maior teor de ácidos graxos insaturados com valores significativos de hidrogênios olefínicos, alílicos e dialílicos, assim como das metilas terminais do ácido linolênico. Em contrapartida, os queijos provenientes de queijarias apresentaram um maior

teor de ácidos graxos saturados. Estágio de lactação das vacas, alimentação, raça e outros fatores podem afetar a composição em ácidos graxos do leite.

Scano *et al.* (2011) conseguiram observar por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  as alterações que ocorrem nos componentes lipídicos do queijo Pecorino Sardo durante a maturação. A observação de picos característicos permitiram aos autores sugerir a ocorrência de processos lipolíticos com 120 dias de maturação e também de baixos teores de compostos secundários de oxidação, o que indica que esse queijo não sofre oxidação facilmente.

#### 4 CONCLUSÃO

A composição em ácidos graxos dos queijos de todos os tratamentos não apresentou diferença significativa ( $p < 0,05$ ) durante o processo de maturação, porém o queijo elaborado com leite não pasteurizado adicionado de alecrim (LNP/A) apresentou maior teor de ácido linoleico que os outros queijos.

Dados obtidos por termogravimetria e DSC permitiram concluir que as amostras que continham alecrim em sua composição apresentaram maior estabilidade, ou seja, maior temperatura de degradação, de oxidação e entalpia, frente a um processo termo-oxidativo acelerado.

A RMN de  $^1\text{H}$  aliada a quimiometria permitiu a separação das amostras. Os queijos obtidos de leite cru e maturados na presença de alecrim possuem uma composição química mais rica em ácidos graxos insaturados. Isso sugere que alguns ácidos graxos essenciais podem ser oxidados na pasteurização e que os compostos fenólicos do alecrim podem ter se difundido no queijo, transmitindo sua capacidade antioxidante.

Assim, pelos dados obtidos, pode-se inferir que o alecrim, além de promover um sabor diferenciado, pode aumentar a estabilidade da fração lipídica dos queijos nos quais é adicionado.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, K. L. G. V.; EPAMINONDAS, P. S.; SILVA, M. C. D.; LIMA, A. E. A.; ROSENHAIM, R.; MAIA, A. S.; SOLEDADE, L. E. B.; SOUZA, A. L.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of thermal degradation in the physicochemical properties of fish oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, p. 106-557, 2011.

ARORA, S.; BAGORIA, R.; KUMAR, M. Effect of alpha-tocopherol (vitamin E) on the thermal degradation behavior of edible oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, p. 375-381, 2010.

ARUOMA, O. I.; HALLIWELL, B.; AESCHBACH, R.; LÖLIGERS, J. Antioxidant and pro-oxidant properties of active rosemary constituents: carnosol and carnosic acid. **Xenobiotica**, v. 22, p. 257-268, 1992.

AYADI, M. A.; GRATI-KAMOUN, N.; ATTIA, H. Physico-chemical change and heat stability of extra virgin olive oils flavoured by selected Tunisian aromatic plants. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, p. 2613-2619, 2009.

AYAR, A. Effect of some herb essential oils on lipolysis in white cheese. **Journal of Food Lipids**, v. 9, p. 225-237, 2002.

BAI, N.; HE, K.; ROLLER, M.; LAI C. S.; SHAO, X.; PAN, M. H.; HO, C. T. Flavonoids and phenolic compounds from *Rosmarinus officinalis*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 5363-5367, 2010.

BASAGA, H.; TEKKAYA, C.; ACITEL, F. Antioxidative and free radical scavenging properties of rosemary extract. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 1, p. 105-108, 1997.

BELTRÁN SANAHUJA, A.; GRANÉ TERUEL, N.; MARTÍN CARRATALÁ, M. L.; GARRIGÓS SELVA, M. C. Characterization of almond cultivars by the use of Thermal Analysis Techniques. application to cultivar authenticity. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 88, p. 1687-1693, 2011.

BUCHIN, S.; DELAGUE, V.; DUBOZ, G.; BERDAGUE, J. L.; BEUVIER, E.; POCHET, S.; GRAPPIN, R. Influence of pasteurization and fat composition of milk on the volatile compounds and flavor characteristics of a semi-hard cheese. **Journal of Dairy Science**, v. 81, p. 3097-3108, 1998.



CHEUNG, S.; TAI, J. Anti-proliferative and antioxidant properties of rosemary *Rosmarinus officinalis*. **Oncology Reports**, v. 17, p. 1525-153, 2007.

CORDELLA, C. B. Y.; TEKYE, T.; RUTLEDGE, D. N.; LEARDI, R. multiway chemometric and kinetic study for evaluating the thermal stability of edible oils by  $^1\text{H}$  NMR analysis: Comparison of methods. **Talanta**, v. 88, p. 358-368, 2012.

COSKUN, H. Microbiological and biochemical changes in Herby cheese during ripening. **Nahrung**, v. 42, p. 309-313, 1998.

DI CAGNO, R.; BUCHIN, S.; CANDIA, S.; ANGELIS, M.; FOX, P. F.; GOBBETTI, M. Characterization of Italian cheeses ripened under nonconventional conditions. **Journal of Dairy Science**, v. 90, p. 2689-2704, 2007.

ERKAN, N.; AYRANCI, G.; AYRANCI, E. Lipid oxidation inhibiting capacities of blackseed essential oil and rosemary extract. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 114, p. 175-184, 2012.

ESTÉVEZ, M.; RAMÍREZ, R.; VENTANAS, S.; CAVA, R. Sage and rosemary essential oils versus BHT for the inhibition of lipid oxidative reactions in liver pâté. **LWT - Food Science and Technology**, v. 40, p. 58-65, 2007.

GEORGANTELIS, D.; BLEKAS, G.; KATIKOU, P.; AMBROSIADIS, I.; FLETOURIS, D. Effect of rosemary extract, chitosan and alfa-tocopherol on lipid oxidation and colour stability during storage of beef burgers. **Meat Science**, v. 75, p. 256-264, 2007.

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Simultaneous control of the evolution of the percentage in weight of polar compounds, iodine value, acyl groups proportions and aldehydes concentrations in sunflower oil submitted to frying temperature in an industrial fryer. **Food Control**, v. 24, p. 50-56, 2012.

GUILLÉN, M. D.; RUIZ, A. Study of the oxidative stability of salted and unsalted salmon fillets by  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance. **Food Chemistry**, v. 86, p. 297-304, 2004.

IXTAINA, V. Y.; NOLASCO, S. M.; TOMÁS, M. C. Oxidative Stability of Chia (*Salvia hispanica* L.) Seed Oil: Effect of Antioxidants and Storage Conditions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 89, p. 1077-1090, 2012.

KARPINSKA, M.; BOROWSKI, J.; DANOWSKI-OZIEWICZ, M. The use of natural antioxidants in ready-to-serve food. **Food Chemistry**, v. 72, p. 5-9, 2001.

KASPRZYCHA-GUTTMAN, T.; COZENIAK, D. Specific heat of some pharmaceutical oils and fats measured by differential scanning calorimetry at 70 - 140° C. **Thermochimica Acta**, v. 191, p. 41-45, 1991.

KOVALSKI, B.; RATUSZ, K.; MICIULA, A.; KRYGIER, K. Monitoring of rapeseed oil autoxidation with a pressure differential scanning calorimeter. **Thermochimica Acta**, v. 307, p. 117-121, 1997.

LOPEZ, C.; BRIARD-BION, V.; CAMIER, B.; GASSI, J. Y. Milk fat thermal properties and solid fat content in Emmental cheese: A Differential Scanning Calorimetry study. **Journal of Dairy Science**, v. 89, p. 2894-2910, 2006.

LÓPEZ-BECEIRO, J.; ARTIAGA, R.; GRACIA, C.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; NAYA, S.; MIER, J. L. Comparision of olive, corn, soybean and sunflower oils by PDSC. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 104, p. 169-175, 2011.

LÓPEZ-JIMÉNEZ, A.; GARCÍA-CABALLERO, M.; MEDINA, M. A.; QUESADA, A. R. Anti-angiogenic properties of carnosol and carnosic acid, two major dietary compounds from rosemary. **European Journal of Nutrition**, Dez. 2011.

MADSEN, H. L.; BERTELSEN, G. Spice as antioxidants. **Trends in Food Science & Technology**, v. 6, p. 271-277, 1995.

MARTÍNEZ, M. L.; PENCI, M. C.; IXTAIÑA, V.; RIBOTTA, P. D.; MAESTRI, D. Effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of walnut oil under different storage conditions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 51, p. 44-50, 2013.

MATHEW, S.; ABRAHAM, E. T. Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various in vitro models. **Food Chemistry**, v. 94, p. 520-528, 2006.

MOREIRA, M. R.; PONCE, A. G.; DEL VALLE, C. E.; ROURA S. I. Inhibitory parameters of essential oils to reduce a foodborne pathogen. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n. 5, p. 565-570, 2005.

MORRISSEY, P. A.; SHEEHY, P. J. A.; GALVIN, K.; KERRY, J. P.; BUCKLEY, D. J. Lipid stability in meat and meat products. **Meat Science**, v. 49, p. 73-86, 1998.

MOSER, B. R. Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 86, p. 699-706, 2009.

MULINACCI, N.; INNOCENTI, M.; BELLUMORI, M.; GIACCHERINI, C.; MARTINI, V.; MICHELOZZI, M. Storage method, drying processes and extraction procedures strongly affect the phenolic fraction of rosemary leaves: an HPLC/DAD/MS study. **Talanta**, v. 85, p. 167-176, 2011.

ÖZYURT, G.; KULEY, E.; BALIKÇI, E.; KAÇAR, Ç.; GÖKDOĞAN, S.; ETYEMEZ, M.; ÖZOGUL, F. Effect of the icing with rosemary extract on the oxidative stability and biogenic amine formation in sardine (*Sardinella aurita*) during chilled storage. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 7, p. 2777-2786, 2012.

POECKEL, D.; GREINER C.; VERHOFF, M.; RAU, O.; TAUSCH, L.; HÖRNIG, C. Carnosic acid and carnosol potentially inhibit human 5-lipoxygenase and suppress pro-inflammatory responses of stimulated human polymorphonuclear leukocytes. **Biochemical Pharmacology**, v. 76, p. 91-97, 2008.

POLAVKA, J.; PALIGOVÁ, J.; CVENGROS, J.; SIMON, P. Oxidation stability of methyl esters studied by Differential Thermal Analysis and Rancimat. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 82, p. 519-524, 2005.

PROESTOS, C.; SERELI, D.; KOMAITIS, M. Determination of phenolic compounds in aromatic plants by RP-HPLC and GC-MS. **Food Chemistry**, v. 95, n. 1, p. 44-52, 2005.

RUDNIK, E.; SZCZUCINSKA, A.; GWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA, A. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. **Thermochimica Acta**, v. 370, p. 135-140, 2001.

SANTOS, J. C. O.; SANTOS, M. G. O.; DANTAS, J. P.; CONCEIÇÃO, M. M.; ATHAIDE-FILHO, P. F.; SOUZA, A. G. Comparative study of specific heat capacities of some vegetable oils obtained by DSC and microwave oven. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 283-287, 2005.

SCANO, P.; ANEDDA, R.; MELIS, M. P.; DESSI, M. A.; LAI, A.; ROGGIO, T.  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR characterization of the molecular components of the lipid fraction of Pecorino Sardo cheese. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 88, p. 1305-1316, 2011.

SCHIEVANO, E.; PASINI, G.; COZZI, G.; MAMMI, S. Identification of the production chain of Asiago d'Alveo cheese by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Principal Component Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 7208-7214, 2008.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Antioxidants: regulatory status. In F. Shahidi (Ed.). **Bailey's industrial oil and fat product**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 491-512, 2005.

SHINTU, L.; CALDARELLI, S. High-resolution MAS NMR and chemometrics: characterization of the ripening of Parmigiano Reggiano cheese. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 4026–4031, 2005.

SHINTU, L.; CALDARELLI, S. Toward the determination of the geographical origin of Emmental(er) cheese via high resolution MAS NMR: a preliminary investigation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4148–4154, 2006.

SIMON, P.; KOLMAN, L.; NIKLOVA, I.; SCHMIDT, S. Analysis of the induction period of oxidation of edible oils by Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 77, p. 639-642, 2000.

SZABO, M. R.; CHAMBRE, D.; IDITOIU, C. TG/DTG/DTA for the oxidation behavior characterization of vegetable and animal fats. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, p. 281-285, 2012.

TAN, C. P.; CHE MAN, Y. B.; SELAMAT, J.; YUSOFF, M. S. A. Application of Arrhenius kinetics to evaluate oxidative stability in vegetable oils by Isothermal Differential Scanning Calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 78, p. 1133-1138, 2001.

TARACKI, Z.; TEMIZ, H.; AYKUT, U.; TURHAN, S. Influence of wild garlic on color, free fatty acids, and chemical and sensory properties of herby pickled cheese. **International Journal of Food Properties**, v. 14, p. 287–299, 2011.

USAI, M.; MARCHETTI, M.; FODDAI, M.; DEL CARO, A.; DESOGUS, R.; SANNA, I.; PIGA, A. Influence of different stabilizing operations and storage

time on the composition of essential oil of thyme (*Thymus officinalis* L.) and rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 244-249, 2011.

VIGLI, G.; PHILIPPIDIS, A.; SPYROS, A.; DAIS, P. Classification of edible oils by employing  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy in combination with Multivariate Statistical Analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5715-5722, 2003.

YUSSOFF, M. M.; TAN, C. P.; MAN, Y. B. C.; MISKANDAR, M. S.; KANAGARATNAM, S.; NEHDI, I. A. Development of a Coconut- and Palm-Based Fat Blend for a Cookie Filler. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 90, p. 91-101, 2013.

## CAPÍTULO 3

### **QUEIJO SEMIDURO MATURADO COM COBERTURA DE GORDURA SUÍNA E ALECRIM (*Rosmarinus officinalis* L.): ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA**

## RESUMO

Os queijos finos apresentam características sensoriais específicas que são utilizadas como padrão de identidade e de qualidade. Dessa forma, no desenvolvimento de um queijo maturado, a descrição dessas características tornam-se necessárias. O trabalho teve como objetivo realizar a Análise Descritiva Quantitativa de queijo semiduro maturado com cobertura de gordura suína e alecrim em quatro (4) tratamentos diferentes: queijos sem alecrim obtidos de leite cru e pasteurizado e queijos com cobertura de alecrim obtidos de leite cru e pasteurizado. Foi realizada uma seleção de julgadores, levantamento dos termos descritores das amostras e treinamento da equipe para a realização da análise. A Análise Descritiva Quantitativa (ADQ) foi realizada por dez julgadores treinados usando onze (11) atributos para descrever quantitativamente as características sensoriais dos queijos. Os atributos brilho, odor de manteiga e sabor picante não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os queijos. Os queijos adicionados de alecrim apresentaram maior maciez, menor coesividade e mastigabilidade, além de maior sabor e odor de ervas. Os queijos sem alecrim apresentaram maior intensidade do gosto salgado. A Análise de Componentes Principais dos dados descritivos confirmou a separação dos queijos nos quatro tratamentos e os atributos que mais contribuíram para essa separação foram odor e sabor de ervas. Os resultados indicam atributos sensoriais do queijo maturado com alecrim e que existem diferenças nos produtos conforme o protocolo de elaboração adotado.

Palavras-chave: sensorial, ervas, treinamento, análise de componentes principais.

## ABSTRACT

Ripened cheeses have specific sensory characteristics that are used as standards of identity and quality. Thus, in the development of a ripened cheese, the description of these features becomes necessary. This work aimed at carrying out a descriptive quantitative analysis of ripened semi-hard cheese coated with pork fat and rosemary in four (4) different treatments: cheeses without rosemary obtained from pasteurised and raw milk; and cheeses coated with rosemary obtained from raw and pasteurised milk. Panellists were selected, descriptors of the samples were provided, and staff were trained in order to perform the analysis. The quantitative descriptive analysis (QDA) was performed by ten trained judges using eleven (11) attributes to quantitatively describe the sensory characteristics of the cheeses. The attributes of shine, odour of butter, and spicy taste showed no significant difference ( $p > 0.05$ ) between the cheeses. The cheeses with added rosemary were softer, less chewy and cohesive, and had greater flavour and odour of herbs. The cheeses without rosemary had a saltier taste. The principal component analysis of descriptive data confirmed the separation of the cheeses in the four treatments and the attributes that contributed most to this separation were odour and flavour of herbs. The results indicate sensory attributes of ripened cheese with rosemary, and that there were differences in the products, according to the protocol of preparation that was adopted.

Keywords: sensory, herbs, training, principal component analysis.



## 1 INTRODUÇÃO

A análise sensorial é uma ferramenta muito importante no controle de qualidade dos alimentos. Pode ser utilizada no diagnóstico de desvios das especificações e melhorias no processo de fabricação (GALLERANI; GASPERI; MONETTI, 2000), maturação e armazenamento de queijos (KRAGGERUD; SOLEM; ABRAHAMSEN, 2012). Estudos de desenvolvimento de novos produtos e suas aplicações têm como etapa final a análise sensorial. Em alguns casos, somente a composição centesimal e características de textura são exigidos, porém para a maioria dos produtos e em pesquisas de mercado torna-se necessário obter mais informações sobre as características sensoriais (DRAKE, 2007).

As propriedades sensoriais dos queijos são determinadas pela extensão do grau de proteólise, lipólise e glicólise durante a maturação, que ocorre devido à atividade catabólica das enzimas naturais do leite, do coalho, da cultura starter e dos micro-organismos autóctones (BACHMANN; BÜTIKOFER; MEYER, 1999; AWAD, 2006). Muitos fatores influenciam no aroma final dos queijos como origem e tratamento do leite, tipo e quantidade de cultura adicionada, condições de fabricação, tempo e temperatura de maturação. A pasteurização do leite e adição de cultura *starter* resulta em um produto com maior qualidade higiênico-sanitária e com maturação homogênea, mais controlada (FERNÁNDEZ-GARCIA; CARBONELL; NUÑEZ, 2002). O sabor mais acentuado em queijos de leite cru comparado ao mesmo queijo com leite pasteurizado ocorre porque a pasteurização inativa enzimas naturais do leite e elimina a maioria da microbiota autóctone, dificultando a formação de compostos responsáveis pelo aroma e sabor do produto (GRAPPIN; BEUVIER, 1997; FERNÁNDEZ-GARCÍA; CARBONELL; NUÑEZ, 2002; GAYA *et al.*, 2005).

Os métodos descritivos têm por objetivo caracterizar um produto considerando suas características sensoriais por meio de uma equipe de julgadores capaz de avaliar a amostra qualitativa e quantitativamente (MURRAY; DELAHUNTY; BAXTER, 2001) em relação a todos os atributos ou apenas alguns específicos (DRAKE, 2007).

A análise descritiva quantitativa (ADQ) é um método descritivo que identifica e quantifica em ordem de ocorrência as propriedades sensoriais (aparência, aroma, textura e sabor) de um produto (STONE *et al.*, 1974), podendo ser aplicado para desenvolvimento, modificação e melhoramento de produtos; no controle de qualidade; no estudo de estabilidade de produtos durante o armazenamento; na caracterização das diferenças entre produtos e na correlação entre medidas sensoriais e instrumentais. Apresenta as vantagens de fornecer um perfil sensorial completo do produto e de permitir análise estatística dos dados (ABNT, 1998). Constitui-se numa descrição sensorial completa, levando em conta todas as sensações percebidas quando o alimento é avaliado: visual, auditiva, gustativa, olfativa e cinestética (STONE; SIDEL, 1992). Um mínimo de seis até doze julgadores são necessários e a extensão do treinamento vai depender da complexidade dos atributos sensoriais a serem avaliados (DRAKE, 2007). É importante realizar a manutenção desse treinamento (DRAKE; CIVILLE, 2002).

Bons resultados baseados em análise sensorial dependem do cumprimento de alguns requisitos como: seleção de um padrão de qualidade, criação da especificação desejada, correto preparo da amostra e realização do procedimento, seleção, treinamento e manutenção da equipe de julgadores e o delineamento experimental que irá avaliar os julgadores, produtos e replicatas (BITTANTE *et al.*, 2011). Como não há uma linguagem descritiva padrão com definições e referências, faz-se comparação a partir de estudos com outros produtos (DRAKE *et al.*, 2001).

Métodos descritivos têm sido utilizados na caracterização sensorial de queijos de cabra obtidos com leite cru (DELGADO *et al.*, 2012), queijo Minas Frescal (PIAZZON-GOMES; PRUDÊNCIO; SILVA, 2010), queijo Coalho obtido de leite de cabra, vaca e ambos (QUEIROGA *et al.*, 2013), queijo *Canestrato Pugliese* (DI MARZO *et al.*, 2006), do aroma de queijos semiduros franceses (THOMSEN *et al.*, 2012), de queijos Gouda belgas (LEUVEN, CAELENBERG; DIRINCK, 2008) e de queijos semiduros de cabra espanhóis (POVEDA *et al.*, 2008); no sabor e textura do queijo Ras de leite cru e pasteurizado (AWAD, 2007) e da textura de queijo Gouda (YATES; DRAKE, 2007).

O objetivo deste trabalho foi obter o perfil sensorial de queijos maturados obtidos de leite cru e pasteurizado, na ausência e presença de

gordura suína e alecrim como cobertura, por meio de uma equipe de julgadores selecionados e treinados utilizando a técnica da ADQ.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. ELABORAÇÃO DOS QUEIJOS

As amostras foram obtidas a partir de duas bateladas de queijos produzidos na Planta Piloto da Escola Tecnológica de Leite e Queijos dos Campos Gerais (ETLQueijos) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Os processos foram realizados em dias diferentes usando leite de vaca da raça Holandesa proveniente da Fazenda Escola Capão da Onça (UEPG).

O protocolo de elaboração do queijo de massa semidura utilizado nesta pesquisa foi desenvolvido e validado na planta piloto da ETLQueijos. O protocolo consistiu na utilização 300 L de leite, dos quais 75 L foram submetidos a tratamento térmico (72 °C/15 s) em pasteurizador a placas (Mec Milk) e 75 L de leite foram mantidos cru (sem pasteurização) em cada batelada.

As temperaturas do leite pasteurizado e do leite cru foram ajustadas para 37°C em tanques de inox com camisa e aquecimento a gás (100 L, Mec Milk). Cultura liofilizada comercial (Biolact, T-12) contendo *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus helveticus*, *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus* e *Lactobacillus casei* foi inoculada na quantidade de 0,025 g.L<sup>-1</sup>. Vinte minutos após a inoculação da cultura, foi adicionado em cada lote 0,4 mL.L<sup>-1</sup> de cloreto de cálcio (Coalhopar) a 50% e 0,016 g.L<sup>-1</sup> de coalho em pó (HA-LA 2154 IMCU, Chr. Hansen) diluído em água deionizada.

Decorrido o tempo de coagulação (cerca de 45 minutos), a coalhada foi cortada, com auxílio de liras, em cubos de 1 cm de aresta, com agitação lenta e contínua da massa durante 20 minutos, seguida pela dessoragem parcial (remoção de 30% do soro) e segunda mexedura, após adição de 20% de água a 70-80 °C. Após 60 minutos, a massa foi pré-prensada (2 vezes o peso da

massa) por 15 minutos, transferida para formas de polipropileno com dessorador (110 mm de diâmetro por 86 mm de altura) (Jandaplast) e submetida à prensagem, com o mesmo peso da massa, por 1 hora e 30 minutos, com viragens a cada 30 minutos. Foram obtidas 30 peças de queijos fabricados com leite pasteurizado (tratamento LP/C - controle) e 30 peças de queijos fabricados com leite não pasteurizado (tratamento LNP/C - controle).

Atingido o tempo de prensagem os queijos foram desenformados, colocados em salmoura a 16% durante 24 h a 12 °C e levados à câmara de maturação (MecMilk) com controle da umidade relativa por aspersão indireta de água e da temperatura (modelo N322RHT, NOVUS), na qual foram mantidos por 60 dias à temperatura de  $12 \pm 2$  °C e umidade relativa de 85%-90 %.

No décimo quinto dia de maturação, 15 peças de queijos fabricados com leite pasteurizado e 15 peças de queijos fabricados com leite não pasteurizado foram recobertos manualmente com uma camada de gordura suína (Batavo) na proporção de 3% e alecrim desidratado (Chamel Produtos Naturais) na proporção de 4%, em relação à massa do queijo, e que deram origem aos tratamentos denominados LP/A: referente aos queijos elaborados com leite pasteurizado e LNP/A: referente aos queijos elaborados com leite não pasteurizado (FIGURA 1). Antes da análise sensorial, a camada de gordura suína e alecrim foi removida.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Análise Sensorial (CTA 07) localizado no Centro de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP) na Universidade Estadual de Ponta Grossa. Este projeto foi aprovado pelo Comitê Permanente de Ética em Pesquisa da Universidade Estadual de Ponta Grossa, que emitiu parecer favorável nº 137/2011 (ANEXO 1) e todos os julgadores foram informados sobre a pesquisa por meio do Termo de Consentimento Livre e Esclarecido, o qual foi assinado por cada indivíduo envolvido na análise.

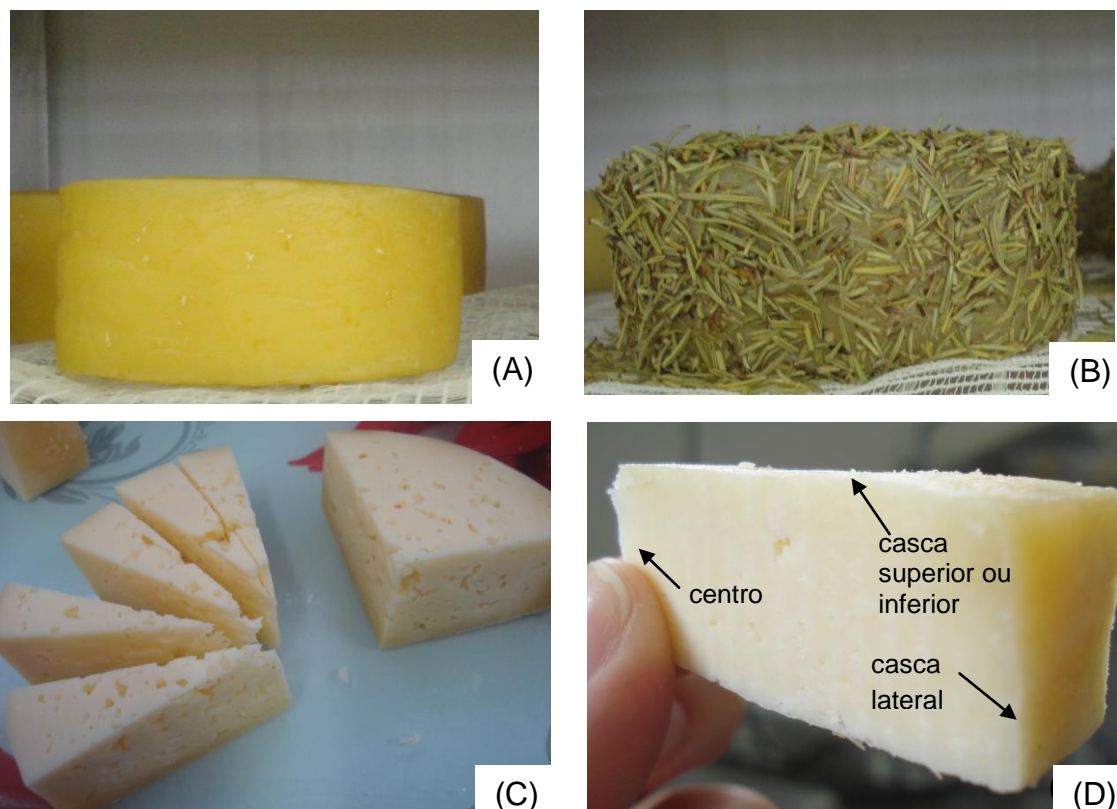


FIGURA 1 – QUEIJO CONTROLE (A), COBERTO COM ALECRIM (B), PRODUZIDO COM LEITE NÃO PASTEURIZADO, FRACIONADO (C) E AMOSTRA SERVIDA AOS JULGADORES (QUEIJO PRODUZIDO COM LEITE PASTEURIZADO) (D)

## 2.2. ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA

### 2.2.1. Recrutamento dos candidatos

Professores e funcionários da Universidade Estadual de Ponta Grossa foram convidados a participar da pesquisa e informados dos objetivos da mesma e da importância da análise sensorial.

Os candidatos interessados receberam um questionário no qual foram averiguados a disponibilidade de tempo, idade, escolaridade, dados sobre consumo de queijos e especiarias e sua respectiva frequência, além de questões relacionadas à saúde (APÊNDICES 1 E 2).

## 2.2.2. Pré-Seleção dos julgadores

### 2.2.2.1. Teste de identificação gostos básicos

Para a pré-seleção dos candidatos, o primeiro teste realizado foi o teste de gostos básicos em água e em queijo Minas Frescal, seguindo metodologia proposta por Gallerani, Gasperi e Monetti (2000) com algumas modificações. Inicialmente, foram apresentadas aos julgadores quatro soluções aquosas correspondentes aos quatro gostos básicos conforme TABELA 1. Foi solicitado que descrevessem o gosto percebido ao experimentar a amostra. Em seguida, foi realizado o teste com o queijo Minas Frescal (marca Witmarsun) como substrato para a detecção dos mesmos gostos básicos, com o objetivo de se assemelhar às amostras que seriam avaliadas posteriormente (TABELA 1).

Para a aprovação nesse teste o critério foi 75% de acerto.

TABELA 1 – PADRÕES UTILIZADOS PARA DETECÇÃO DE GOSTOS BÁSICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E EM QUEIJO MINAS FRESCAL.

Nº do teste	Tipo do Teste	Procedimento	Concentrações
1	Reconhecimento de gostos básicos (água)	Identificação de gostos básicos em 4 amostras	<i>Salgado</i> : cloreto de sódio 0,2% <i>Ácido</i> : ácido láctico 0,16% <i>Amargo</i> : cafeína 0,02% <i>Doce</i> : sacarose 2%
2	Reconhecimento de gostos básicos (queijo minas frescal)	Identificação de gostos básicos em 8 amostras	<i>Salgado</i> : cloreto de sódio 0,12%-0,3% <i>Ácido</i> : ácido láctico 1,05%-1,5% <i>Amargo</i> : cafeína 0,08%-0,12% <i>Doce</i> : frutose 0,13%-0,2%

FONTE: GALLERANI; GASPERINI; MONETTI (2000) (MODIFICADO).

### 2.2.2.2. Teste de identificação de odores

Após a avaliação dos resultados do teste de gostos básicos, que é eliminatório, os aprovados foram submetidos ao teste de identificação de odores. Foram utilizadas amostras que representassem os odores característicos de queijos definidos como: pútrido (amônia), fermentado ou mal armazenado (ácido butírico), frutal ou aroma de cabra (etil caproato) e amanteigado, semelhante ao soro (diacetil) (GALLERANI; GASPERI; MONETTI, 2000). Foi adicionado ainda o odor de ervas (alecrim) por se tratar da especiaria utilizada nos queijos, os quais se pretendia caracterizar. Os padrões utilizados e suas respectivas concentrações podem ser observados na TABELA 2.

Para a análise de reconhecimento de odores, as amostras foram colocadas em copos de PVC de 50 mL codificados com números de três dígitos aleatórios cobertos com papel alumínio. Para a avaliação, foi solicitado aos julgadores que perfurassem o papel alumínio para fazer as aspirações e anotassem o odor identificado ou qualquer referência que representasse a sensação percebida. Para a aprovação no teste, utilizou-se como critério de eliminação 50% de acerto, em função do alto grau de dificuldade por parte dos julgadores em identificar os odores.

TABELA 2 – PADRÕES UTILIZADOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE ODORES CARACTERÍSTICOS DE QUEIJOS

Nº do teste	Tipo do Teste	Procedimento	Concentrações
3	Identificação de odores	Identificação de odores em 4 amostras	<i>Odor amoniacal:</i> hidróxido de amônia 5%
			<i>Odor butírico:</i> ácido butírico 3%
			<i>Odor frutal:</i> leite de cabra UHT marca Caprilat sem diluição.
			<i>Odor de manteiga:</i> manteiga marca Aviação.
			<i>Odor de ervas (alecrim):</i> alecrim desidratado

FONTE: GALLERANI; GASPERINI; MONETTI, 2000 (MODIFICADO).

### 2.2.2.3. Teste triangular

Os julgadores aprovados nos testes anteriores foram avaliados quanto ao poder de discriminação pelo teste triangular (ABNT, 1993) utilizando soluções de alecrim (5,0%; 10,0%; 12,5% e 25,0 %) e os queijos LP/A e LP/C. Os resultados foram avaliados estatisticamente pela análise sequencial de Wald, segundo o método gráfico (FERREIRA, *et al.*, 2000). Para construção do gráfico, utilizou-se  $p_0 = 0,33$  (máxima habilidade inaceitável),  $p_1 = 0,66$  (mínima habilidade aceitável),  $\alpha = 0,05$  (probabilidade de aceitar um candidato sem acuidade sensorial) e  $\beta = 0,1$  (probabilidade de rejeitar um candidato com acuidade sensorial), resultando assim nas linhas de aceitação e rejeição.

As amostras foram servidas aos julgadores em todas as combinações possíveis e foram aprovados para o treinamento os indivíduos que ultrapassaram a linha de aceitação mediante o teste de hipóteses (FIGURA 2)

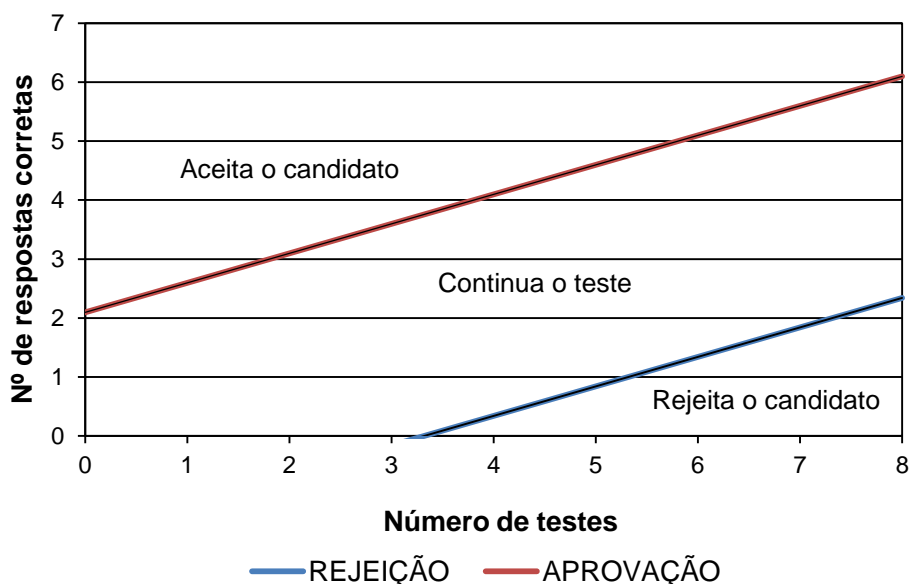


FIGURA 2 - TESTE SEQUENCIAL PARA SELEÇÃO DE JULGADORES



### 2.2.3. Levantamento da terminologia descritiva

Para o levantamento da terminologia descritiva, os queijos recobertos com alecrim foram raspados para remoção do alecrim e gordura. Todas as amostras foram cortadas de forma a fornecer para o julgador todas as partes (casca lateral, superior, inferior e centro) (FIGURA 1). As amostras foram codificadas com número de 3 dígitos aleatórios e servidas aos julgadores acompanhadas de biscoito *cream cracker* e água mineral, para limpeza do palato.

Após seleção, os julgadores foram convidados a fazer o levantamento dos termos descritivos e foram instruídos a descrever as sensações percebidas, ou os termos que melhor as definissem, durante a degustação e análise visual dos queijos LNP/C, LP/C, LNP/A, LP/A (STONE; SIDEL, 2004). Foram apresentadas aos julgadores amostras dos queijos.

Posteriormente, as fichas foram analisadas sendo escolhidos os termos mencionados um maior número de vezes. Em outra reunião, sob a supervisão de um líder, foi realizada a definição dos termos descritivos e discutidos quais produtos melhor representariam os extremos das escalas para cada atributo.

### 2.2.4. Treinamento

O treinamento consistiu em sessões periódicas nas quais os julgadores avaliaram a intensidade de cada atributo previamente definido, em diferentes tipos de queijos. Solicitou-se aos julgadores que avaliassem as amostras e comparassem com os padrões de referência que representavam os extremos das escalas. Para as avaliações, os julgadores utilizaram uma ficha com os termos descritivos e uma escala não estruturada de 9 cm, na qual o lado esquerdo representa menor intensidade enquanto o lado direito corresponde à maior intensidade dos atributos (FIGURA 3).

Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Departamento de Engenharia de Alimentos  
Laboratório de Análise Sensorial

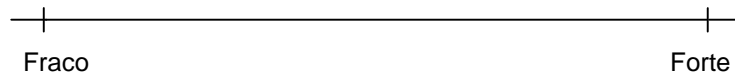
ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA

Nome:.....Data:.....

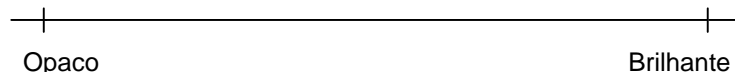
Você está recebendo amostras de queijo. Avalie-as de acordo com cada atributo e marque nas escalas abaixo, com um traço vertical, a intensidade da sensação percebida.

**APARÊNCIA**

Cor Amarela

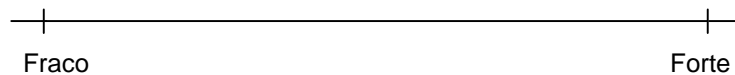


Brilho

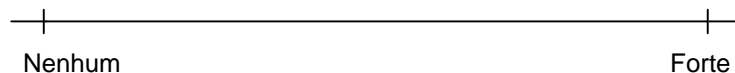


**ODOR**

Odor de Manteiga

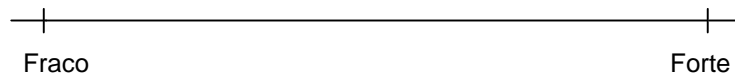


Odor de Ervas

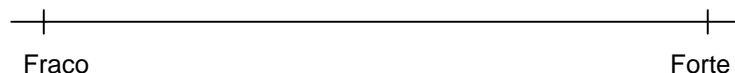


**SABOR**

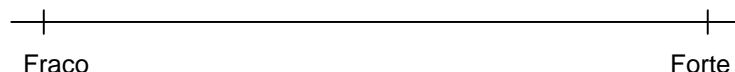
Salgado



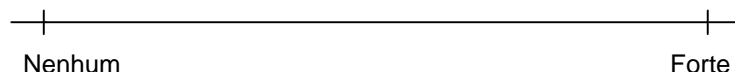
Adocicado



Picante

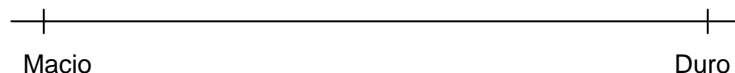


Sabor de Ervas

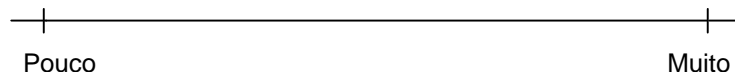


**TEXTURA**

Dureza



Coesividade



Mastigabilidade

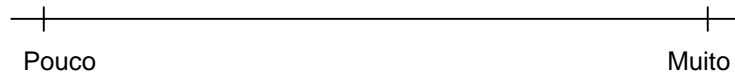


FIGURA 3 – FICHA DE TOMADA DE DADOS DA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA.

A lista de materiais de referência com as definições dos termos descritivos foram rotineiramente revistos e discutidos em todas as sessões do

treinamento. O treinamento foi realizado e avaliado por ANOVA para todos os atributos e repetições.

Após o treinamento, realizou-se uma seleção final dos julgadores para compor a equipe final através da análise dos queijos LNP/C, LP/C, LNP/A, LP/A, em três repetições e utilizando a mesma ficha da ADQ. As amostras foram servidas monadicamente, em cabines individuais, em copos de PVC de 50 mL codificados com números aleatórios de três dígitos. Os julgadores foram instruídos a provar as amostras, avaliar a intensidade de cada atributo e marcar a sensação percebida na escala, comparando a intensidade com os padrões oferecidos durante o treinamento.

A lista de padrões de referência e dos termos descritores ficaram à disposição dos julgadores durante a análise. A seleção final foi baseada no poder de discriminação das amostras pelos julgadores ( $p < 0,5$ ) e na repetibilidade durante as diferentes sessões ( $p > 0,05$ ).

#### 2.2.5. Avaliação das amostras (Análise Descritiva Quantitativa)

A Análise Descritiva Quantitativa foi realizada nos queijos após 60 dias de maturação, de acordo com o método descrito pela ABNT (1998). Participaram da análise 11 julgadores, selecionados e treinados previamente. Quatro amostras (LNP/C, LNP/A, LP/C, LP/A) com 60 dias de maturação, foram avaliadas em três repetições, em dias diferentes e não consecutivos.

As amostras foram servidas conforme item 2.2.3 e para o registro da intensidade dos atributos, a equipe utilizou a mesma ficha do treinamento (FIGURA 3).

Os dados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e ao teste de *Fisher* de diferença de médias ( $p < 0,05$ ).

### 2.2.6. Análise estatística e quimiométrica

Aplicou-se análise de variância (ANOVA) nos dados de cada julgador para cada um dos atributos. Os julgadores com bom poder de discriminação ( $p_{amostra} < 0,5$ ) e que apresentaram consenso com os outros membros e boa reprodutibilidade ( $p_{repetição} > 0,05$ ) foram selecionados para a equipe final. As análises foram realizadas em software Excel 2010.

Foram calculadas correlações de Pearson para determinar relações lineares individuais entre os atributos. One-way ANOVA seguido pelo teste de comparação de médias de *Fisher* foram realizados nos dados da Análise Descritiva Quantitativa. Análise de Componentes Principais foi realizada para verificar possíveis correlações entre as amostras e os atributos sensoriais. Para essas análises, foi utilizado o software Statistica 7.0.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. RECRUTAMENTO E PRÉ-SELEÇÃO

A partir do recrutamento, 40 pessoas, dentre elas 18 homens (45%) e 22 mulheres (55%), foram avaliadas.

Após as etapas de seleção por gostos básicos, identificação de odores e teste triangular, 11 julgadores (6 mulheres e 5 homens) continuaram na equipe e participaram do treinamento. Os demais julgadores não atingiram os índices mínimos de acertos exigidos nos testes.

### 3.2. LEVANTAMENTO DOS TERMOS DESCRITIVOS

A partir dos atributos sensoriais mais mencionados durante a degustação e análise visual dos queijos LNP/C, LP/C, LNP/A e LP/A e de forma consensual foram gerados os termos descritores que caracterizavam as amostras de queijos e suas respectivas definições (TABELA 3). Foram considerados 11 atributos sensoriais sendo dois relacionados à aparência, dois ao odor, quatro ao sabor e três à textura. Os termos definidos pela equipe foram cor amarela, brilho, odor de manteiga, odor de ervas, gosto salgado, sabor adocicado, sabor picante, sabor de ervas, dureza, coesividade e mastigabilidade.

TABELA 3 – ATRIBUTOS SENSORIAIS, DEFINIÇÕES E SEUS RESPECTIVOS PADRÕES UTILIZADOS NA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA DOS QUEIJOS.

ATRIBUTOS	DEFINIÇÃO	PADRÕES
<b>APARÊNCIA</b>		
<b>Cor amarela</b>	Sensação produzida pela estimulação da retina pelos raios luminosos do comprimento de onda da cor amarela.	Fraco = Queijo Mussarella Light Polenghi. Intermediário: Queijo Mussarella Frimesa Forte: Queijo Appenzeller Witmarsun
<b>Brilho</b>	Intensidade de reflexão da luz.	Opaco = Queijo Parmesão Grana Padano. Intermediário = Queijo Parmesão Sancor. Brilhante = Queijo Edan Tirolez.
<b>ODOR</b>		
<b>Odor de manteiga</b>	Odor característico pela presença de diacetil, composto responsável pelo aroma amanteigado.	Nenhum = Queijo Minas Frescal Witmarsun. Intermediário = Queijo Gouda Tirolez. Forte = Queijo Emmental Witmarsun.
<b>Odor de ervas</b>	Odor característico de ervas finas como alecrim, sálvia, tomilho, orégano.	Nenhum = Queijo Minas Frescal Witmarsun. Intermediário = Queijo Minas Frescal Witmarsun com 2,5% de ervas finas. Forte = Queijo Minas Frescal Witmarsun com 5,0% de ervas finas.

*continua*

TABELA 3 - ATRIBUTOS, SENSORIAIS, DEFINIÇÕES E SEUS RESPECTIVOS PADRÕES UTILIZADOS NA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA DOS QUEIJOS.

<i>conclusão</i>		
ATRIBUTOS	DEFINIÇÃO	PADRÕES
<b>SABOR</b>		
<b>Salgado</b>	Gosto que lembra sal de cozinha.	Fraco = Queijo Mussarela Frimesa. Intermediário = Queijo Parmesão Sancor. Forte = Queijo Gorgonzola Serrabella.
<b>Adocicado</b>	Gosto doce que lembra açúcar.	Fraco = Queijo Gouda Tirolez. Intermediário = Queijo Emmental Witmarsum. Forte = Queijo Old Dutch Master Frico.
<b>Picante</b>	Sabor que irrita ou excita o paladar: tempero picante, especiaria, lembra maturação intensa. Mistura de sensações táteis, térmicas e dolorosas.	Fraco = Queijo Gouda Tirolez. Intermediário = Queijo Old Dutch Master Frico. Forte = Queijo Emmental Witmarsum.
<b>Sabor de ervas</b>	Sabor característico de ervas finas como alecrim, sálvia, tomilho, orégano.	Fraco = Queijo Minas Frescal Witmarsun sem ervas. Intermediário = Queijo Minas Frescal Witmarsun 0,5% de ervas. Forte = Queijo Minas Frescal Witmarsun 1% de ervas.
<b>TEXTURA</b>		
<b>Dureza</b>	Força necessária para promover uma deformação	Macio = Queijo Minas Frescal Witmarsun. Intermediário = Queijo Emmental Witmarsum. Duro = Queijo Parmesão Sancor.
<b>Coesividade</b>	Grau ao qual uma substância é comprimida entre os dentes, antes de romper.	Pouco = Queijo Minas Frescal Witmarsun. Intermediário = Queijo Gouda Tirolez. Muito = Queijo Old Dutch Master Frico.
<b>Mastigabilidade</b>	Tempo requerido para mastigar uma amostra, a uma velocidade constante da aplicação de força, para reduzi-la à consistência adequada para deglutição.	Pouco = Queijo Minas Frescal Witmarsun. Intermediário = Queijo Gouda Tirolez. Muito = Queijo Parmesão Sancor.

*continua*

Com o auxílio de uma equipe treinada de sete julgadores, Zhang *et al.* (2011) obtiveram 24 termos descritores para sete variedades de queijos (Brick, Cottage, Havarti, Cream cheese, Cheddar, Mozzarella e Cheddar processado), dentre os quais aroma amanteigado, gosto doce e salgado e firmeza se assemelham aos encontrados no presente estudo. Kraggerud *et al.* (2008) obtiveram os atributos coesividade, gosto doce e salgado e sabor picante na caracterização de duas variedades norueguesas de queijos de massa semidura, através de uma equipe treinada de seis julgadores.

Na seleção final dos julgadores, foi considerado como significativo  $p > 0,50$  para discriminação das amostras e  $p < 0,05$  para repetição (DAMÁSIO; COSTELL, 1991; ELLENDERSEN *et al.*, 2012). Os dados estão apresentados na TABELA 4.

Segundo Stone *et al.* (1974), julgadores que apresentam  $p_{\text{amostras}} < 0,5$  devem ser aceitos na equipe, pois contribuem para a discriminação das amostras. Observa-se na TABELA 4 que os julgadores J2 e J7 apresentaram dificuldades na discriminação das amostras. Eles permaneceram na equipe, pois os atributos odor de manteiga, sabor adocicado e sabor picante apresentavam diferenças muito sutis entre as amostras e outros julgadores também apresentaram dificuldade na diferenciação.

TABELA 4 – DESEMPENHO DOS JULGADORES EM RELAÇÃO AO PODER DISCRIMINATÓRIO ( $p_{\text{amostras}}$ ) E REPETIBILIDADE ( $p_{\text{repetição}}$ ) NA ANÁLISE SENSORIAL DOS QUEIJOS.

		Aparência		Odor		Sabor			Textura			
		Cor amarela	Brilho	Odor de manteiga	Odor de ervas	Gosto salgado	Adocicado	Picante	Sabor de ervas	Dureza	Coesividade	Mastigabilidade
J1	<i>p</i> amostras	0,0309	0,4788	<b>0,8785</b>	<b>0,5451</b>	0,3092	<b>0,9938</b>	<b>0,5313</b>	0,4498	0,0376	0,1832	<b>0,8168</b>
	<i>p</i> repetição	0,8713	0,0843	0,7355	0,7831	0,7918	0,1367	0,8857	0,4277	0,9402	0,7148	0,9488
J2	<i>p</i> amostras	0,0190	0,3044	<b>0,7001</b>	<b>0,7572</b>	<b>0,5218</b>	<b>0,6728</b>	<b>0,8787</b>	0,4415	0,0294	0,0232	0,0052
	<i>p</i> repetição	0,4906	<b>0,0249</b>	0,2409	0,1355	0,2097	0,6733	0,2034	0,7810	0,7884	0,7268	0,5219
J3	<i>p</i> amostras	0,0128	0,0024	<b>0,7347</b>	0,1323	0,0920	<b>0,9970</b>	0,3826	0,4323	0,0048	0,0035	0,0290
	<i>p</i> repetição	0,0951	0,0632	0,8093	0,9872	0,5536	0,8658	0,1207	0,8466	<b>0,0172</b>	<b>0,0174</b>	0,1100
J4	<i>p</i> amostras	0,0064	0,3028	<b>0,8946</b>	0,0896	0,2790	0,2702	0,1179	0,0453	0,0388	0,1248	0,2669
	<i>p</i> repetição	<b>0,0136</b>	0,6887	0,9739	0,2815	0,0557	0,7745	0,1821	0,3303	0,4200	0,0673	0,0584
J5	<i>p</i> amostras	0,0331	<b>0,6404</b>	0,0892	0,0814	0,0048	0,1130	0,2518	0,0005	0,0051	<b>0,5173</b>	0,0928
	<i>p</i> repetição	0,7160	0,3639	0,2821	0,6532	0,6492	0,4101	0,3222	0,2040	0,2792	0,2608	0,4480
J6	<i>p</i> amostras	<b>0,0777</b>	0,3418	0,2397	0,4552	0,0529	<b>0,6510</b>	0,0999	0,2538	<b>0,8638</b>	0,0329	0,0319
	<i>p</i> repetição	0,1091	0,2682	0,3065	0,9800	0,8798	0,0813	0,1913	0,7905	0,9081	<b>0,0179</b>	0,1724
J7	<i>p</i> amostras	<b>0,5838</b>	0,4759	<b>0,6027</b>	<b>0,8205</b>	<b>0,8107</b>	<b>0,6084</b>	<b>0,6138</b>	0,4941	0,0009	<b>0,8168</b>	0,0017
	<i>p</i> repetição	0,6210	0,6518	0,5622	0,8415	0,5441	0,4667	0,7890	0,2844	<b>0,0113</b>	0,5544	0,3136
J8	<i>p</i> amostras	0,0070	0,0986	0,0023	0,0252	0,0899	0,0701	0,3248	0,0070	0,0645	0,0981	0,0399
	<i>p</i> repetição	<b>0,0275</b>	0,0532	0,2389	0,1528	0,2197	0,5966	0,7791	0,0591	0,0825	<b>0,0220</b>	<b>0,0264</b>
J9	<i>p</i> amostras	<b>0,6762</b>	0,4110	0,0358	0,1792	<b>0,7607</b>	<b>0,9271</b>	<b>0,9654</b>	<b>0,7172</b>	0,0036	0,0037	0,0052
	<i>p</i> repetição	0,8000	0,3248	0,1089	0,3056	0,0937	0,9340	0,9042	0,5004	<b>0,0487</b>	0,2514	0,0539
J10	<i>p</i> amostras	0,0021	0,1305	0,1351	0,1537	0,4585	0,1126	<b>0,9416</b>	0,0768	<b>0,9146</b>	0,0676	0,2773
	<i>p</i> repetição	0,3320	0,7894	0,8685	0,8958	0,9959	0,6907	0,9237	0,5902	0,9572	0,8237	0,9637
J11	<i>p</i> amostras	0,0026	0,3689	0,9493	0,3020	<b>0,5959*</b>	0,1517	0,3598	0,0771	0,0156	0,0013	0,0279
	<i>p</i> repetição	0,1104	0,4685	0,3969	<b>0,0224</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0020</b>	<b>0,0030</b>	<b>0,0200</b>	0,0931	<b>0,0019</b>	0,0926

NOTA: J – JULGADORES. VALORES EM NEGRITO APRESENTARAM  $p > 0,5$  PARA DISCRIMINAÇÃO DAS AMOSTRAS E  $p < 0,05$  PARA REPETIÇÃO.



Quanto à repetibilidade, considera-se que o julgador deve apresentar  $p > 0,05$  em mais de 50% dos atributos (ELLENDERSEN, WOSIACKI, 2010). Sendo assim, o julgador 11 foi excluído da equipe uma vez que apresentou  $p < 0,05$  em 54,5 % dos atributos.

Para todos os atributos avaliados, o valor  $p$  de interação amostra x julgadores não foi significativo ( $p > 0,05$ ), indicando a homogeneidade da equipe (dados não apresentados) (AUGUSTO; QUEIROZ, VIOTTO, 2005; ELLENDERSEN, WOSIACKI, 2010).

### 3.3. ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA

Os resultados da avaliação sensorial das amostras estão descritos na TABELA 5.

TABELA 5 – PONTUAÇÃO MÉDIA OBTIDA NA ANÁLISE DESCRITIVA QUANTITATIVA PARA OS QUEIJOS ELABORADOS.

Atributos	Queijos				$p$
	LNP/C	LNP/A	LP/C	LP/A	
<b>Aparência</b>					
Cor amarela	5,7 <sup>a</sup>	4,0 <sup>b</sup>	4,1 <sup>b</sup>	2,2 <sup>c</sup>	<0,001
Brilho	4,4	3,7	3,6	2,0	0,06
<b>Odor</b>					
Odor de manteiga	4,8 <sup>a</sup>	4,0 <sup>ab</sup>	3,9 <sup>ab</sup>	3,0 <sup>b</sup>	<0,05
Odor de ervas	2,3 <sup>c</sup>	3,6 <sup>a</sup>	1,8 <sup>c</sup>	2,9 <sup>b</sup>	<0,001
<b>Sabor</b>					
Gosto salgado	4,3 <sup>a</sup>	3,0 <sup>b</sup>	4,9 <sup>a</sup>	4,1 <sup>ab</sup>	<0,05
Sabor adocicado	2,0	1,9	1,6	1,2	0,14
Sabor picante	2,4	2,0	2,6	2,3	0,40
Sabor de ervas	2,0 <sup>c</sup>	4,3 <sup>a</sup>	1,8 <sup>c</sup>	3,4 <sup>b</sup>	<0,001
<b>Textura</b>					
Dureza	6,0 <sup>a</sup>	3,4 <sup>b</sup>	6,1 <sup>a</sup>	4,0 <sup>b</sup>	<0,001
Coabilidade	5,0 <sup>a</sup>	3,4 <sup>b</sup>	5,4 <sup>a</sup>	3,6 <sup>b</sup>	<0,01
Mastigabilidade	5,6 <sup>a</sup>	3,9 <sup>b</sup>	5,7 <sup>a</sup>	4,2 <sup>b</sup>	<0,05

<sup>abc</sup> Letras diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre dias de maturação ( $p < 0,05$ ). <sup>1</sup> LNP/C, queijo produzido com leite cru, controle. LNP/A, queijo produzido com leite cru, com alecrim. LP/C, queijo produzido com leite pasteurizado, controle. LP/A, queijo produzido com leite pasteurizado, com alecrim. n=10.

A análise do perfil sensorial dos queijos mostra que, com relação à aparência, o queijo LNP/C foi o que apresentou cor amarela mais acentuada e o LP/A apresentou cor amarela mais fraca, mesma tendência observada para o atributo odor de manteiga. As amostras não diferiram significativamente em relação ao brilho. Chambers, Esteve e Retiveau (2010), avaliando o atributo sabor de manteiga, obtiveram maiores médias para os queijos Brie, Camembert, Coulommier e Saint Nectaire fabricados com leite pasteurizado, quando comparados com os obtidos de leite cru. Somente o queijo Muenster proveniente de leite cru apresentou maiores médias para esse atributo. Leuven, Caelenberg e Dirinck (2008), comparando queijos Gouda elaborados com leite cru e pasteurizado, verificaram que os queijos de leite cru e maturados por 6 semanas caracterizaram-se pela presença de sabor frutal e adocicado, enquanto os queijos de leite pasteurizado apresentaram maior quantidade de compostos sulfurosos.

Conforme esperado, os queijos recobertos com alecrim apresentaram diferença significativa com relação aos atributos odor e sabor de ervas quando comparados com os queijos controle. O alecrim desidratado ficou em contato com os queijos durante 45 dias de maturação. Esse tempo provavelmente foi suficiente para que o alecrim difundisse propriedades sensoriais para o produto, tais como sabor e odor de ervas. Um maior tempo de maturação pode ser utilizado se o objetivo for obter um sabor mais acentuado da especiaria.

Os julgadores perceberam no queijo sem alecrim uma maior intensidade do gosto salgado, propriedade que pode ter sido mascarada pelo sabor do alecrim nos queijos condimentados. Não foram percebidas diferenças significativas nos atributos sabor adocicado e sabor picante.

Com relação aos atributos de textura, os queijos recobertos com alecrim apresentaram maior maciez, menor mastigabilidade e coesividade. Na TABELA 6 estão apresentadas as correlações lineares entre os atributos avaliados. Observa-se que os atributos dureza, coesividade e mastigabilidade são altamente correlacionados (*dureza x coesividade*,  $r = 0,98$ ; *dureza x mastigabilidade*,  $r = 0,99$ ; *coesividade x mastigabilidade*,  $r = 0,99$ ). Pode-se observar também que os atributos odor (*odor de ervas x dureza*,  $r = -0,95$ ; *odor de ervas x coesividade*,  $r = -0,95$ ) e sabor de ervas (*sabor de ervas x dureza*,  $r = -0,99$ ; *sabor de ervas x coesividade*,  $r = -0,97$ ; *sabor de ervas x mastigabilidade*,  $r = 0,98$ ) apresentam alta correlação negativa com esses parâmetros de textura. A partir desses dados, pode-se

considerar que a adição de alecrim como cobertura torna os queijos mais macios quando comparados com os queijos controle. Isso ocorre porque a gordura suína e o alecrim atuam como uma camada protetora contra a desidratação.

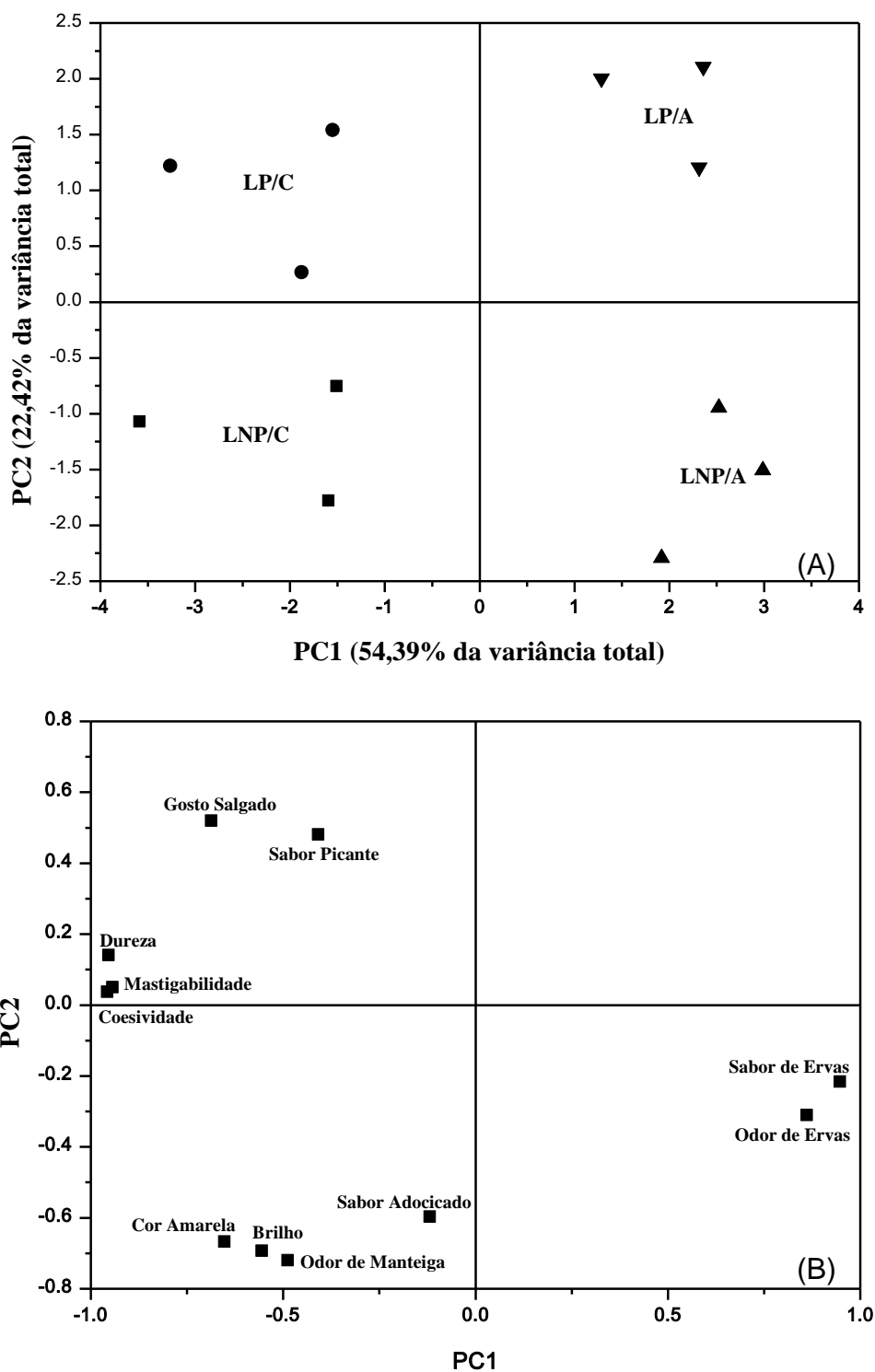
É importante salientar que a gordura suína apresentou um papel fundamental nas características dos queijos nos quais foi utilizada. Além de possibilitar a aderência do alecrim nos queijos, auxiliou (se não foi o principal responsável) na retenção da umidade desses queijos e possivelmente apresentou algum efeito sensorial.

TABELA 6 – CORRELAÇÃO ENTRE ATRIBUTOS PARA OS QUEIJOS ELABORADOS.

	APARÊNCIA		ODOR			GOSTO/SABOR			TEXTURA		
	<i>Cor amarela</i>	<i>Brilho</i>	<i>Manteiga</i>	<i>Ervas</i>	<i>Salgado</i>	<i>Adocicado</i>	<i>Picante</i>	<i>Ervas</i>	<i>Dureza</i>	<i>Coesiv.</i>	<i>Mastig.</i>
<i>Cor amarela</i>	1,00										
<i>Brilho</i>	<b>0,97</b>	1,00									
<i>Odor de manteiga</i>	<b>0,99</b>	<b>0,98</b>	1,00								
<i>Odor de ervas</i>	-0,34	-0,25	-0,26	1,00							
<i>Gosto salgado</i>	0,12	0,01	0,04	<b>-0,97</b>	1,00						
<i>Sabor adocicado</i>	0,91	<b>0,95</b>	0,93	0,05	-0,28	1,00					
<i>Sabor picante</i>	0,19	0,09	0,10	<b>-0,99</b>	<b>0,99</b>	-0,21	1,00				
<i>Sabor de ervas</i>	-0,50	-0,39	-0,43	<b>0,98</b>	-0,92	-0,10	-0,94	1,00			
<i>Dureza</i>	0,61	0,51	0,54	<b>-0,95</b>	0,86	0,24	0,89	<b>-0,99</b>	1,00		
<i>Coesividade</i>	0,60	0,53	0,53	<b>-0,95</b>	0,85	0,25	0,89	<b>-0,97</b>	<b>0,98</b>	1,00	
<i>Mastigabilidade</i>	0,63	0,54	0,56	-0,94	0,84	0,27	0,88	<b>-0,98</b>	<b>0,99</b>	<b>0,99</b>	1,00

NÚMEROS EM NEGRITO APRESENTARAM CORRELAÇÃO SIGNIFICATIVA ( $p < 0,001$ )

Na FIGURA 4 está representado o resultado da Análise de Componentes Principais (PCA). Os resultados de cada amostra de queijo (LNP/C, LNP/A, LP/C e LP/A) são representados por três pontos referentes às triplicatas.



**FIGURA 4 - GRÁFICO DE SCORES (A) E LOADINGS (B) DA PC1 VERSUS PC2 DAS AMOSTRAS DE QUEIJOS**

Observa-se que as duas primeiras componentes explicaram 76,8% da variância das amostras. A PC1 foi responsável pela separação dos queijos em relação à presença de alecrim (*odor de ervas*,  $r = 0,86$  e *sabor de ervas*,  $r = 0,95$ ) e a PC2 separou as amostras com relação ao tratamento térmico do leite. Os atributos sabor e odor de ervas, localizados em valores positivos de PC1, promoveram a separação dos queijos adicionados de alecrim dos queijos controle. Os queijos LP/C se diferenciaram dos LNP/C por apresentarem maiores médias para os atributos gosto salgado ( $PC1$ ,  $r = -0,68$  e  $PC2$ ,  $r = 0,52$ ), sabor picante, mastigabilidade ( $PC1$ ,  $r = -0,94$ ), coesividade ( $PC1$ ,  $r = -0,96$ ) e dureza ( $PC1$ ,  $r = -0,95$ ), porém nenhum desses resultados apresentaram diferença significativa entre os queijos pela análise de variância. Os queijos LNP/C apresentaram maiores médias para cor amarela ( $PC1$ ,  $r = -0,65$  e  $PC2$ ,  $r = -0,67$ ), brilho ( $PC1$ ,  $r = -0,55$  e  $PC2$ ,  $r = -0,69$ ), sabor adocicado ( $PC2$ ,  $r = -0,60$ ) e odor de manteiga ( $PC2$ ,  $r = -0,72$ ).

#### 4 CONCLUSÃO

Com este trabalho foram definidos atributos sensoriais específicos para um queijo de massa semidura, obtido de leite cru ou pasteurizado, recoberto ou não por uma camada de gordura suína e alecrim. Verificou-se que o tratamento térmico do leite pode alterar aspectos sensoriais do queijo e que o alecrim aderido pela gordura suína acrescenta, após o período de maturação, aspectos sensoriais que diferenciam o produto.

A equipe de julgadores definiu 11 atributos que possibilitaram obter o perfil sensorial dos queijos elaborados neste estudo. Os queijos recobertos com gordura suína e alecrim apresentaram maiores médias para os atributos odor e sabor de ervas e menores médias para dureza, coesividade e mastigabilidade, atributos que apresentaram alta correlação negativa. Os queijos controle obtiveram maiores médias para o gosto salgado, o que pode ser um indicativo que a adição de alecrim pode mascarar esse gosto.

Pela análise dos dados de preferência e aceitação apresentados no Capítulo 1, é possível verificar que o queijo preferido entre os julgadores e que obteve altos índices de aceitação, o LNP/A, caracteriza-se por apresentar maior maciez e menor

coesividade e mastigabilidade quando comparado aos queijos LNP/C e LP/C. Isso demonstra que os atributos de textura têm alta relevância para os consumidores como critério de aceitação de um queijo e que a adição de gordura suína e alecrim apresentou em efeito favorável nesse sentido. Sabor e odor de ervas, assim como as características de textura, foram atributos que promoveram uma maior aceitação dos queijos adicionados de alecrim e gordura suína, o que demonstra um potencial de mercado para os queijos condimentados.

## REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Alimentos e Bebidas - Análise Sensorial - Teste de análise descritiva quantitativa (ADQ)**. NBR 14140, 1998, 5 p.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Teste triangular em análise sensorial de alimentos e bebidas: procedimento**. NBR 12995, 1993, 5 p.

AUGUSTO, M. M. M.; QUEIROZ, M. I.; VIOTTO, W. H. Seleção e treinamento de julgadores para avaliação do gosto amargo em queijo prato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 849-852, 2005.

AWAD, S. Texture and flavor development in Ras cheese made from raw and pasteurised milk. **Food Chemistry**, v. 97, p. 394-400, 2006.

BACHMANN, H. P.; BÜTIKOFER, U.; MEYER, J. Prediction of Flavour and Texture Development in Swiss-type Cheeses. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v. 32, p. 284-289, 1999.

BITTANTE, G.; COLOGNA, N.; CECCHINATO, A.; DE MARCHI, M.; PENASA, M.; TIEZZI, F.; ENDRIZZI, I.; GASPERI, F. Monitoring of sensory attributes used in the quality payment system of Trentingrana cheese. **Journal of Dairy Science**, v. 94, n. 11, p. 5699-5709, 2011.

CHAMBERS, D. H.; ESTEVE, E.; RETIVEAU, A. Effect of milk pasteurization on flavor properties of seven commercially available French Cheese types. **Journal of Sensory Studies**, v. 25, p. 494-511, 2010.

DAMASIO, M. H.; COSTELL, E. Análisis sensorial descriptivo: generación de descriptores y selección de catadores. **Revista Agroquímica de Tecnología de Alimentos**, v. 31, p. 165-78, 1991.

DELGADO, F. J.; GONZÁLEZ-CRESPO, J.; CAVA, R.; RAMÍREZ, R. Changes in microbiology, proteolysis, texture and sensory characteristics of raw goat milk cheeses treated by high-pressure at different stages of maturation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 48, p. 268-275, 2012.

DI MARZO, S.; DI MONACO, R.; CAVELLA, S.; ROMANO, R.; BORRIELLO, I.; MASI, P. Correlation between sensory and instrumental properties of Canestrato Pugliese slices packed in biodegradable films. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, p. 169–176, 2006.

DRAKE, M. A. Invited Review: Sensory Analysis of Dairy Foods. **Journal of Dairy Science**, v. 90, p. 4925-4937, 2007.

DRAKE, M. A.; CIVILLE, G. V. Flavor lexicons. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 2, p. 33-40, 2002.

DRAKE, M. A.; MCINGVALE, S. C.; CADWALLADER, K. R.; CIVILLE, G. V. Development of a descriptive language for Cheddar cheese. **Journal of Food Science**, v. 66, p. 1422–1427, 2001.

ELLENDERSEN, L. S. N.; GRANATO, D.; GUERGOLETTTO, K. B.; WOSIACKI, G. Development and sensory profile of a probiotic beverage from apple fermented with *Lactobacillus casei*. **Engineering in Life Sciences**, v. 12, p. 1-11, 2012.

ELLENDERSEN, L. S. N.; WOSIACKI, G. **Análise Sensorial Descritiva Quantitativa**. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2010.

FERNÁNDEZ-GARCIA, E.; CARBONELL, M.; NUÑEZ, M. Volatile fraction and sensory characteristics of Manchego cheese. 1. Comparison of raw and pasteurized milk cheese. **Journal of Dairy Research**, v. 69, p. 579-593, 2002.

FERREIRA, V. L. P.; ALMEIDA, T. C. A.; PETTINELLI, M. L. C. V.; SILVA, M. A. A. P.; CHAVES, J. B. P.; BARBOSA, E. M. M. **Análise sensorial. Testes discriminativos e afetivos**. Campinas, SBCTA, 2000.



GALLERANI, G.; GASPERI, F.; MONETTI, A. Judge selection for hard and semi-hard cheese sensory evaluation. **Food Quality and Preference**, v. 11, p. 465-474, 2000.

GAYA, P.; SÁNCHEZ, C.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, E.; NUÑEZ, M. Proteolysis during ripening of Manchego cheese made from raw or pasteurized ewes' milk. Seasonal variation. **Journal of Dairy Research**, v. 72, p. 287–295, 2005.

GRAPPIN, R.; BEUVIER, E. Possible implications of milk pasteurization on the manufacture and sensory quality of ripened cheese. **International Dairy Journal**, v. 7, p. 751–761, 1997.

KRAGGERUD, H.; SOLEM, S.; ABRAHAMSEN, R. K. Quality scoring – A tool for sensory evaluation of cheese? **Food Quality and Preference**, v. 26, p. 221-230, 2012.

LEUVEN, I. V.; CAELENBERG, T. V.; DIRINCK, P. Aroma characterization of Gouda-type cheeses. **International Dairy Journal**, v. 18, p. 790-800, 2008.

MURRAY, J. M.; DELAHUNTY, C. M.; BAXTER, I. A. Descriptive sensory analysis: Past, present and future. **Food Research International**, v. 34, p. 461–471, 2001.

PIAZZON-GOMES, J.; PRUDÊNCIO, S. H.; SILVA, R. S. S. F. Queijo tipo minas frescal com derivados de soja: características físicas, químicas e sensoriais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, p. 77-85, 2010.

POVEDA, J. M.; SÁNCHEZ-PALOMO, E.; PÉREZ-COELLO, M. S.; CABEZAS, L. Volatile composition, olfactometry profile and sensory evaluation of semi-hard Spanish goat cheeses. **Dairy Science and Technology**, v. 88, p. 355-367, 2008.

STONE, H.; SIDEL, J.; OLIVER, R. S.; WOOLSEY, A.; SINGLETON, RC.. Sensory evaluation by quantitative descriptive analysis. **Food Technology**, v. 28, p. 24-34, 1974.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1992.

STONE, H.; SIDEL, J. L. **Sensory evaluation practices**. 3. ed. New York: Academic Press. 2004.

QUEIROGA, R. C. R. E.; SANTOS, B. M.; GOMES, A. M. P.; MONTEIRO, M. J.; TEIXEIRA, S. M.; SOUZA, E. L.; PEREIRA, C. J. D.; PINTADO, M. M. E. Nutritional, textural and sensory properties of Coalho cheese made of goats', cows' milk and their mixture. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, p. 538-544, 2013.

THOMSEN, M.; MARTIN, C.; MERCIER, F.; TOURNAYRE, P.; BERDAGUÉ, J.; THOMAS-DANGUIN, T.; GUICHARD, E. Investigating semi-hard cheese aroma: Relationship between sensory profiles and gas chromatography-olfactometry data. **International Dairy Journal**, v. 26, p. 41-49, 2012.

YATES, M. D.; DRAKE, M. A. Texture properties of Gouda cheeses. **Journal of Sensory Studies**, v. 22, p. 493-506, 2007.

ZHANG, X. Y.; GUO, H. Y.; ZHAO, L.; SUN, W. F.; ZENG, S. S.; LU, X. M.; CAO, X.; REN, F. Z. Sensory profile and Beijing youth preference of seven cheese varieties. **Food Quality and Preference**, v. 22, p. 101–109, 2011.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta dessa tese foi o desenvolvimento de um protocolo de elaboração de queijo maturado com cobertura de alecrim e gordura suína. Os resultados demonstram a aplicabilidade do trabalho e fornecem subsídio aos empresários do ramo de laticínios que buscam por produtos inovadores.

Destaca-se que a utilização de leite cru na elaboração dos queijos e da gordura suína e do alecrim como cobertura nos mesmos, proporciona características sensoriais que foram extremamente apreciadas em testes com consumidores, em detrimento das amostras fabricadas com leite pasteurizado e sem cobertura. Confirma-se assim a possibilidade de obtenção de um produto com características peculiares às encontradas atualmente no mercado nacional.

O alecrim presente na cobertura por 45 dias influenciou nas características de oxidação da fração lipídica dos queijos nos quais foi adicionado. Nesses produtos, o alecrim apresentou uma atividade antioxidante comprovada por resultados de Análise Térmica e Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ .

A caracterização sensorial realizada por uma equipe de julgadores treinados mostrou que os queijos obtidos de leite cru e recobertos com alecrim e gordura suína apresentaram-se mais macios quando comparados com as amostras sem cobertura, resultados que corroboram com as características físico-químicas analisadas.

Conclui-se que a presente tese apresentou contribuição científica relevante, uma vez que é escassa a bibliografia na área de queijos condimentados maturados. Países como a Turquia apresentam uma grande variedade de queijos regionais adicionados de ervas e especiarias e uma série de publicações científicas na área. Porém nenhum produto se assemelha ao obtido nesse trabalho. No Brasil existem queijos adicionados de especiarias, mas a grande maioria é de massa fresca e as especiarias estão presentes na massa. Existem poucos trabalhos que avaliam a influência dessas especiarias na qualidade do produto.

Há perspectivas de continuidade desse trabalho. Análises microbiológicas e realização de modificações e testes a fim de se definir a importância individual de cada ingrediente da cobertura nas características dos queijos são algumas possibilidades.

**ANEXO**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA



Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

**COEP**

COMISSÃO DE ÉTICA EM PESQUISA

**PARECER Nº 137/2011****Protocolo: 15343/11**

No dia 08 de Dezembro de 2011, a Comissão de Ética em Pesquisa, **APROVOU** o protocolo de pesquisa intitulado "**Seleção, Treinamento e julgadores e Análise sensorial de queijos finos**" de responsabilidade do pesquisador Alessandro Nogueira.

Conforme Resolução CNS 196/96, solicitamos que sejam apresentados a esta Comissão, relatórios sobre andamento da pesquisa, conforme modelo (<http://www.uepg.br/coep/>).

Data para entrega do relatório Parcial: 08 de Dezembro de 2012.

Data para entrega do relatório Final: 08 de Dezembro de 2013.

Ponta Grossa, 09 de Dezembro de 2011.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
COMISSÃO DE ÉTICA EM PESQUISA - COEP

Prof. Dr. Usses Coelho  
Coordenador

Av. Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP: 84030-900 - Ponta Grossa - PR - BRASIL  
Bloco M Sala 12 - Campus Universitário em Uvaranas  
Fone (42) 3220-3108 - Fax: (42) 3220-3102  
e-mail: [seccoep@uepg.br](mailto:seccoep@uepg.br) Home page: [www.uepg.br](http://www.uepg.br)

## APÊNDICE 1

**Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Departamento de Engenharia de Alimentos  
Laboratório de Análise Sensorial**

**QUESTIONÁRIO**

Nome: .....

Escolaridade:

- ☐ Ensino fundamental completo (1 a 8ª série)
- ☐ Ensino fundamental incompleto
- ☐ Ensino médio completo (1 a 3º ano)
- ☐ Ensino médio incompleto
- ☐ Superior completo
- ☐ Superior incompleto
- ☐ Pós-graduação
- ☐ Não estudou

Tem alergia a algum tipo de alimento? Qual?

Rejeita algum alimento? Quais?

Você é capaz de citar alimentos que sejam ácidos?

Você é capaz de citar alimentos que sejam amargos?

Especifique os alimentos que você não pode comer por razões de saúde. Explique, por favor.

Gostaríamos que você registrasse se apresenta algum tipo de problema abaixo relacionado:

- |                     |                              |                              |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| Resfriado frequente | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Dor de cabeça       | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Congestão nasal     | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Alergia             | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Uso de medicamentos | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Diabetes            | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Hipertensão         | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |
| Fumante             | <input type="checkbox"/> Sim | <input type="checkbox"/> Não |

## APÊNDICE 2



**Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Departamento de Engenharia de Alimentos  
Laboratório de Análise Sensorial**

**RECRUTAMENTO DE JULGADORES ANÁLISE SENSORIAL DE QUEIJOS**

**Dados Pessoais:**

1.Nome:.....Data: .....

Telefone para contato/e-mail:.....

2. Sexo: ☐ Feminino  
☐ Masculino

3. Faixa etária: ☐ < 25 anos  
☐ 25-35 anos  
☐ 36-50 anos  
☐ > 50 anos

4. Disponibilidade: Qual o melhor dia da semana que você poderia comparecer ao laboratório de análise sensorial:

☐ 2ª-feira  
☐ 3ª-feira  
☐ 4ª-feira  
☐ 5ª-feira  
☐ 6ª-feira

Turno: ☐ manhã ☐ tarde

**Hábitos de consumo:**

5. Que tipo de queijo você prefere:

☐ frescos (Minas frescal, Ricota)  
☐ convencionais (Mussarella, Prato, Nozinho, Coalho)  
☐ finos (Gorgonzola, Parmesão, Suíço, Gouda, Camembert)

6. Indique sua frequência de consumo de queijos:

☐ todos os dias  
☐ uma vez por semana  
☐ mais de uma vez por semana  
☐ uma vez por mês  
☐ não consumo

7. Qual a quantidade que você costuma consumir por vez:

- ☐ ( ) uma fatia
- ☐ ( ) duas fatias
- ☐ ( ) três fatias
- ☐ ( ) mais de três fatias
- ☐ ( ) não consumo

8. Por quê?

- ☐ ( ) pelo sabor
- ☐ ( ) pelo preço
- ☐ ( ) uso em preparações culinárias
- ☐ ( ) não consumo
- ☐ ( ) outros - especificar.....

9. Como você costuma consumir queijos:

- ☐ ( ) sozinho, sem acompanhamento
- ☐ ( ) com acompanhamento (massas, geléias, vinho)
- ☐ ( ) em preparações culinárias
- ☐ ( ) outros - especificar.....

10. Gosta de especiarias?

11. Se sim, quais? .....

12. Qual a sua forma de utilização de especiarias?

.....  
.....